

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl.:

C 09 b, 51/00

(52)

Deutsche Kl.:

22 a, 51/00

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1569 819

Aktenzeichen: P 15 69 819.8 (O 12665)

Anmeldetag: 24. Juli 1967

Offenlegungstag: 1. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

25. Juli 1966

6. Juli 1967

(33)

Land:

Luxemburg

(31)

Aktenzeichen:

51630

54037

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe sowie deren Anwendung

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Fa. L'Oreal, Paris

Vertreter:

Reitstötter, Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr. phil. Dr. techn. J.;
Bunte, Dr.-Ing. W.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Kalopissis, Gregoire; Gaston-Breton, Hubert; Paris;
Bugaut geb. Ormancey, Andrée, Boulogne-sur-Seine (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 6. 1968
 Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1569819

9. 70 009 840 1644

35 80

Prof. Dr. Dr. J. Roltstötter
Dr.-Ing. W. Bönte
Patentsanwälte
MÜNCHEN 15, Haydnstraße 5

1569819

Serie 112

13027

24. JULI 1967

11/8804

L'OREAL in Paris (Frankreich)

**Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe sowie deren
Anwendung**

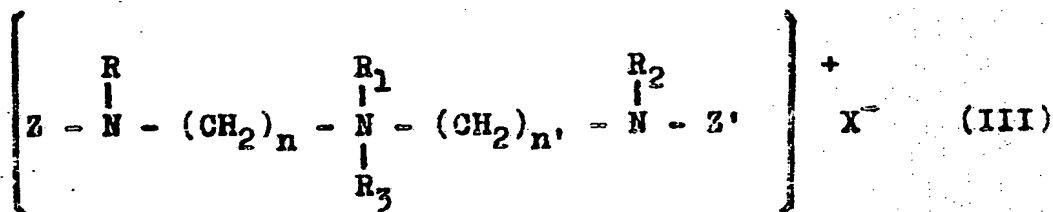
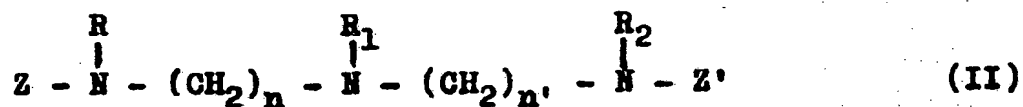
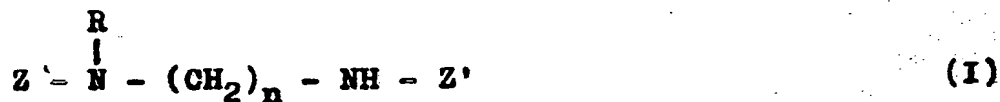
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe, die üblicherweise mit AB bezeichnet werden. Die Farbstoffe werden durch Vereinigung zweier Verbindungen(A)und(B),die selbst Farbstoffe oder Ausgangsprodukte von Farbstoffen sind, mittels einer kovalenten Bindung erhalten. In der Molekularstruktur der neuen

009840/1644

BAD ORIGINAL

Farbstoffe vom Typ (AB) sind die Strukturen jeder der beiden Verbindungen (A) und (B) vorhanden, wodurch die neuen Farbstoffe die Summe der Färbeseigenschaften der beiden Ausgangsverbindungen (A) und (B) aufweisen.

Die Farbstoffe entsprechen einer der folgenden drei Formeln:



in welchen Z und Z' Reste der beiden Verbindungen (A) und (B) darstellen u. zw. Reste von Nitrofarbstoffen der Benzolreihe, Farbstoffe der Anthrachinonreihe oder Azofarbstoffen sein können, R, R₁, R₂, R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, ein niedriges Alkylradikal oder ein Hydroxyalkylradikal mit bis zu 4 C-Atomen, n, n' gleiche oder verschie-

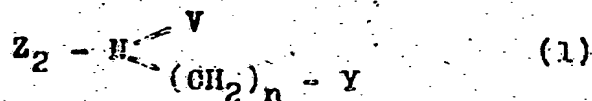
BAD ORIGINAL

009840/1644

dene ganze Zahlen von 2 bis einschliesslich 6 und X Halogen, bedeuten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Herstellung der Additionssalze dieser Farbstoffe (AB) mit Säuren und der quarternären Ammoniumsalze der Farbstoffe sowie deren Mono- und Polyhydroxyalkyl- bzw. Mono- und Polyaminoalkylderivate.

Das erfindungsgemässe Verfahren besteht darin, dass eine chemische Verbindung, die ein Farbstoff oder ein Ausgangsprodukt für einen Farbstoff ist, entsprechend der Formel



in welcher Y Halogen, ein Alkali- oder Erdalkalimetall, eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, Z_2 den Rest Z oder den Rest $Z_1 - Q$ (2), in welchem Q Halogen, wie Chlor oder Brom, welches leicht durch ein Radikal $-NHR_1$ ersetzbar ist, Z_1 einen Rest, wie

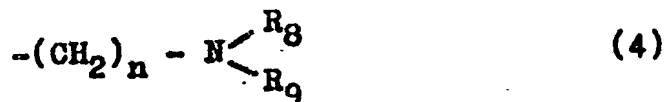


R_5 eine niedrige Alkyl- bzw. Hydroxyalkylgruppe oder eine

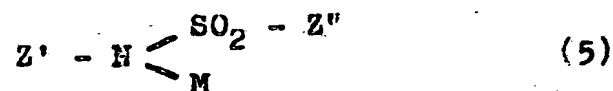
009840/1644

BAD ORIGINAL

Alkoxyalkylgruppe oder eine Kette



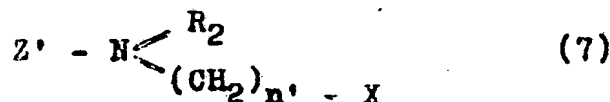
in welcher R_8 und R_9 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine niedrige Alkyl- bzw. Hydroxyalkylgruppe, ein Acetylrest oder auch Teile eines Heterocyclus sein können, V die Bedeutung von R hat oder das Radikal SO_2-Z'' darstellt, wobei Z'' das Phenyl- oder Tolyradikal bedeutet, und Z , n , R die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer zweiten chemischen Verbindung kondensiert, die entweder selbst ein Farbstoff oder eine Ausgangsverbindung für einen Farbstoff ist und die der Formel



wenn Y ein Halogenatom ist oder der Formel



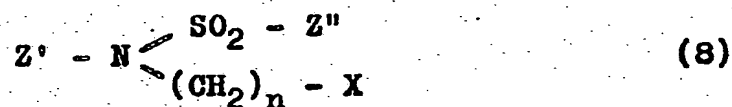
wenn Y eine primäre Aminogruppe ist oder der Formel



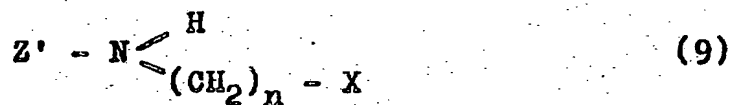
BAD ORIGINAL

009840/1644

wenn Y eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bedeutet, wobei im letzten Fall die Kondensation mit einer Quarternisierung verbunden ist oder der Formel



oder der Formel

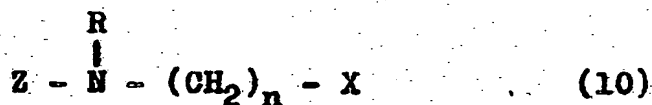


wenn Y ein Alkali- oder Erdalkalimetall und $n = 0$ ist, entspricht und anschliessend die Gruppe $SO_2 - Z''$ hydrolysiert wird.

In den Formeln (1) bis (9) bedeutet M ein Alkali oder Erdalkalimetall, während Z' , Z'' , Z_2 , V , X , Q_1 , R_1 , R_2 , n und n' die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden folgendermassen erhalten:

a) Es wird von der Verbindung (A) der allgemeinen Formel

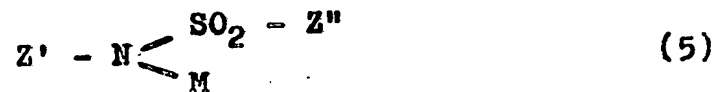


ausgegangen, in welcher Z , R , X und n die oben angegebene

009840/1644

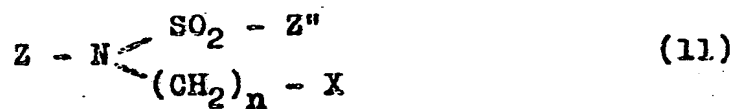
BAD ORIGINAL

Bedeutung haben, die mit der Verbindung (B) der allgemeinen Formel

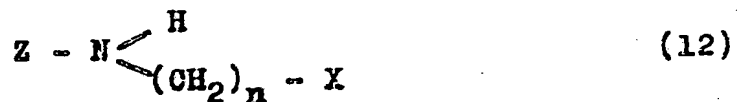


in welcher Z', Z'' und M die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert und hierauf die Sulfonamidfunktion des erhaltenen Produktes hydrolysiert wird.

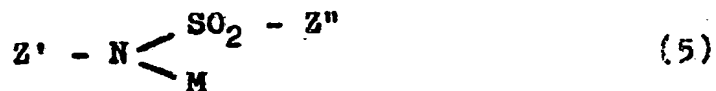
b) Es wird von einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel



oder der allgemeinen Formel



ausgegangen, die mit einer Verbindung (B) der allgemeinen Formel



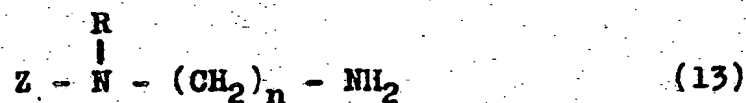
kondensiert wird.

BAD ORIGINAL

009840/1644

In den Formeln haben Z, Z', Z'', M, X und n die oben angegebene Bedeutung. Anschliessend wird die Sulfonamidfunktion der erhaltenen Produkte hydrolysiert.

c) Es wird von einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel

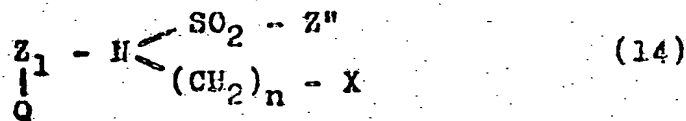


in welcher n, Z und R die oben angegebene Bedeutung haben, ausgegangen, die mit einer Verbindung (B) der allgemeinen Formel



kondensiert wird, in welcher Q₁ eine leicht bewegliche Gruppe bedeutet, wie die NO₂-Gruppe oder ein Halogenatom, die leicht durch eine Aminogruppe ersetzt werden kann, und Z' die oben angegebene Bedeutung hat.

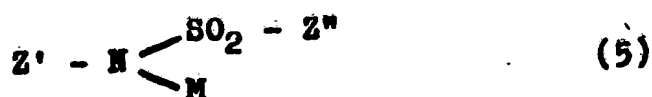
d) Es wird von einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel



ausgegangen, welche mit einer Verbindung (B) der allgemeinen Formel

BAD ORIGINAL

009840/1644

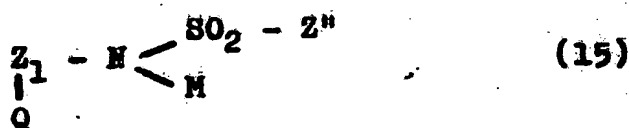


kondensiert wird, in welchen Formeln Z_1 , Z' , Z'' , X , M , Q und n die oben angegebene Bedeutung haben. In den erhaltenen Kondensationsprodukten werden zuerst das Halogenatom Q durch Umsetzung mit einem Amin der allgemeinen Formel

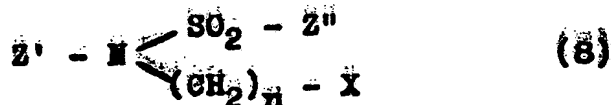


(worin R_1 die oben angegebene Bedeutung hat) ersetzt, und anschliessend die Sulfonamidfunktionen der erhaltenen Produkte hydrolysiert.

e) Es wird von einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel



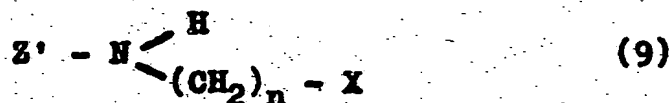
ausgegangen, welche mit einer Verbindung (B) der Formel



oder der Formel

BAD ORIGINAL

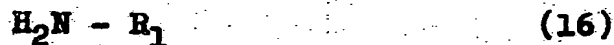
009840/1644



kondensiert wird.

In den Formeln haben Z_1 , Z' , Z'' , X , M , Q und n die oben angegebene Bedeutung.

In den Kondensationsprodukten werden zuerst das Halogenatom Q durch Umsetzung mit einem Amin der allgemeinen Formel



(worin R_1 die oben angegebene Bedeutung hat) ersetzt, und anschliessend die Sulfonamidfunktionen der erhaltenen Produkte hydrolysiert.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) werden wie folgt erhalten:

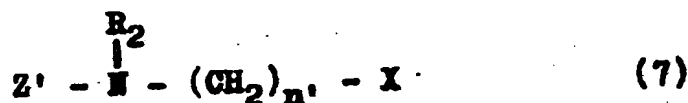
Es wird von einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel



in welcher n , Z , R und R_1 die oben angegebene Bedeutung haben, ausgegangen, die mit einer Verbindung (B) der Formel

BAD ORIGINAL

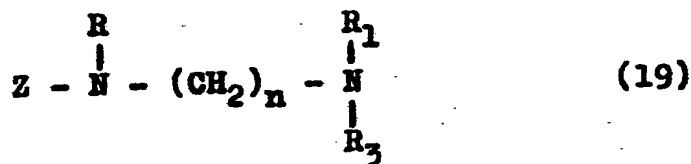
009840/1644



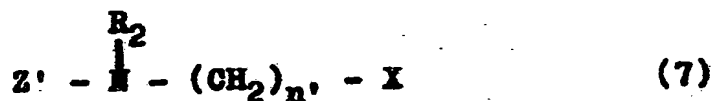
in welcher Z' , R_2 , n' und X die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert wird.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) werden wie folgt erhalten:

Es wird von einer Verbindung (A) der allgemeinen Formel



in welcher Z , R , R_1 , R_3 und n die oben angegebene Bedeutung haben, ausgegangen, die mit einer Verbindung (B) der Formel



in welcher Z' , R_2 , n' und X die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert wird.

Um die Löslichkeit in Wasser und die Affinität für

BAD ORIGINAL

009840/1644

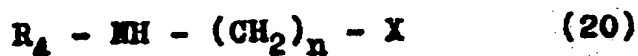
verschiedene Fasern zu verbessern, können die so erhaltenen Farbstoffe anschliessend noch bestimmten Änderungen unterworfen werden, wie z.B.:

- 6) Quarternisierung der ursprünglich vorhandenen oder im Laufe der Reaktion eingeführten tertiären Aminofunktionen; in besonderen kann ein Farbstoff gemäss der Erfindung in einen quarternären Farbstoff in üblicher Weise durch Umsetzung mit einem niedrigen Alkylhalogenid, einem Arylhalogenid oder einem Dialkylsulfat umgewandelt werden. Dabei ist zu bemerken, dass die Quarternisierung keine Änderung der ursprünglichen Farbe der Ausgangssubstanz hervorruft, wenn sie mit einem tertiären aliphatischen (extranuclearen) Amin durchgeführt wird. Im Gegensatz dazu kann in bestimmten Fällen eine Änderung der ursprünglichen Farbe hervorgerufen werden, wenn die Umsetzung mit einem tertiären aromatischen Amin erfolgt.
- 8) Umwandlung eines Farbstoffes gemäss der Erfindung in eine Mono- oder Polyhydroxyalkylverbindung durch Kondensation einer oder mehrerer primärer oder sekundärer Aminogruppen desselben mit einem Halogensubstitutionsprodukt eines aliphatischen Mono- oder Polyalkohols.

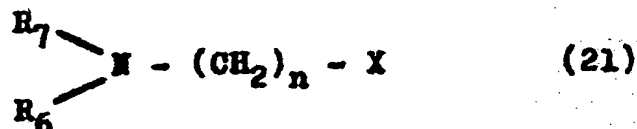
009840/1644

BAD ORIGINAL

g) Umwandlung eines Farbstoffes gemäss der Erfindung in eine Mono- oder Polyaminoalkylverbindung durch Kondensation einer oder mehrerer sekundärer Aminogruppen eines Farbstoffes der Formel (I) oder (II) mit einem primären oder sekundären Monohalogenalkylamin der Formel



in welcher X und n die oben angegebene Bedeutung haben und R_4 ein niedriges Alkylradikal bedeutet oder mit einem tertiären Amin der Formel



in welcher X und n die oben angegebene Bedeutung haben, R_7 und R_6 gleiche oder verschiedene niedrige Alkylradikale, die auch Teile eines Heterocyclus sein können, darstellen.

Im Falle der Kondensation mit einem tertiären Amin der Formel (21) kann der Aminoalkylierung gewünschtenfalls eine Quarternisierung folgen.

BAD ORIGINAL

009840/1644

Bei diesen Alkylierungen der Farbstoffe wird eine Vertiefung der Farbnuance erzielt.

Die Farbstoffe gemäss vorliegender Erfindung können vorteilhafterweise für eine grosse Anzahl industrieller Verwendungszwecke Anwendung finden, wie z.B. in der Textilindustrie, insbesondere zum Färben von Keratinfasern. Ein besonders interessantes Verwendungsgebiet ist ihre Verwendung zur Färbung von Haaren.

Es ist bekannt, dass die Technik des Färbens verschiedener synthetischer und natürlicher Fasern darauf beruht, dass eine mehr oder weniger grosse Anzahl von Einzelfarbstoffen in Mischung verwendet wird. Bei Verwendung dieser Mischungen treten im Verlauf des Färbens sehr oft schwer lösbare Probleme auf, in besonderen was die Übereinstimmung der Affinitäten der gleichzeitig verwendeten Farbstoffe betrifft, sowie bezüglich der Übereinstimmung der Aufziehgeschwindigkeit der

BAD ORIGINAL

009840/1644

Farbstoffe auf die Fasern und die Waschfestigkeit. Bei der Verwendung der Mischungen ergeben sich oft Schwierigkeiten sowohl hinsichtlich der Bereitung der Mischungen als auch ihrer Anwendung. Die Verwendung der Farbstoffe gemäss der Erfindung löst nun dieses Problem zum Teil, da ein einziger Farbstoff die Färbereigenschaften von zwei Farbstoffen aufweist, die ihm als Ausgangsprodukte dienen.

Ausserdem weisen die Farbstoffe gemäss der Erfindung noch einen beachtenswerten Vorteil gegenüber den sogenannten Dispersionsfarbstoffen auf, die bis jetzt für das Färben von Haaren verwendet wurden.

So wurde bei den nach dem gegenwärtigen Stand der Technik verwendeten Haarfarben versucht, als Grundfarbstoffe gemeinsam mit Direktfarbstoffen Derivate des Nitro-p-phenylendiamins, ferner für Wolle in üblicher Weise zur Verwendung gelangende Farbstoffe und sogenannte Dispersionsfarbstoffe,

BAD ORIGINAL

009840/1644

zu verwenden. Die Ergebnisse mit diesen Farbstoffen blieben immer mittelmässig, da den Farbstoffen die Affinität für das Keratin mangelt (Haarfärbung) und die mit diesen Farbstoffen erzielten Färbungen nur eine geringe Waschfestigkeit aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Farbstoffe, wenn sie an Stelle der Dispersionsfarbstoffe zur Anwendung gelangen, sowohl hinsichtlich der Waschfestigkeit als auch hinsichtlich der Affinität Vorteile zeigen.

Diese gleichen Vorteile der besseren Waschfestigkeit und Affinität finden sich auch dann, wenn die Anwendung der Farbstoffe gemäss der Erfindung mit der Anwendung von Dispersionsfarbstoffen in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Butylenglykol oder Benzylalkohol, verglichen werden.

Die Farbstoffe gemäss vorliegender Erfindung erbringen auch eine Reihe von Vorteilen, die mit

009840/1644

BAD ORIGINAL

dem beträchtlich erhöhten Molekulargewicht im Zusammenhang stehen.

Bei der Färbung von Haaren kommt es häufig vor, dass die Haare auf einem Teil ihrer Länge bereits teilweise entfärbt sind. Beim Färben derartiger Haare sind zwei Arten von Fasern vorhanden, die, vom Standpunkt der Affinität des Farbstoffes für beide Teile aus betrachtet, immer ein schwieriges Problem darstellen, u.zw. bezüglich der Selektivität.

Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass die Verwendung der Farbstoffe gemäss vorliegender Erfindung eine gleichmässige Verteilung der Färbung herbeiführt. Diese Eigenschaft kann mit dem beträchtlich erhöhten Molekulargewicht und mit der Verminderung der Penetration des entfärbten Teiles der Haare, der sehr leicht mit den üblichen Farbstoffen gefärbt werden kann, in Zusammenhang gebracht werden.

BAD ORIGINAL

009840/1644

- 17 -

Auf die gleiche Weise wie oben angeführt, kann ein Parallelfall auftreten bei Haaren, die vorher einer Dauerwellbehandlung unterworfen wurden. Auch in diesem Fall sind, wie im Fall der Färbung, zwei Partien vorhanden - eine, die bereits dauergewellt ist und eine andere, an der Wurzel der Haare, die noch in ihrer natürlichen Form vorliegt; die erstere Partie ist wesentlich leichter zu färben als die zweite, wobei eine nicht einheitliche Färbung entstehen kann. Ein Vorteil der Farbstoffe gemäss der vorliegenden Erfindung ergibt sich also auch aus der Tatsache, dass sie geeignet sind auf solchen Haaren eine einheitliche Färbung zu erzielen.

Es wurde ferner beobachtet, dass diese Farbstoffe für den Fall des Färbens sehr stark entfärbter Haare sehr günstig sind, ein Fall der in der Praxis sehr häufig vorkommt, und bei dem sehr günstige Ergebnisse erzielt wurden.

009840/1644

BAD ORIGINAL

Die Farbstoffe aus polyfunktionellen Verbindungen bieten viele Möglichkeiten für Reaktionen, Vernetzung und Kondensation und können in diesem Fall wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese bilden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern insbesondere von Haaren, das darin besteht, dass die Haare mit einer vorzugsweise 0,1 bis 3% wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der Formel (AB), eines Additionssalzes mit Säuren, eines quaternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes, mit einem pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere 6 bis 9, imprägniert, 5 bis 30 Minuten lang bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen von 15 bis 35°C einwirken gelassen, sodann gespült, gewaschen und getrocknet werden.

BAD ORIGINAL

009840/1644

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Mittel zur Durchführung des Verfahrens zum Färben von Keratinfasern insbesondere von Haaren, das aus einer wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (AB), eines Additionssalzes mit Säuren, eines quarternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes besteht.

Das Mittel gemäss vorliegender Erfindung kann noch verschiedene Zusätze, wie sie in der Technik des Färbens von Keratinfasern üblich sind, enthalten, wie z.B. organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel, Netzmittel und Festiger. Die Konzentration an Farbstoffen gemäss der vorliegenden Erfindung kann je nach dem Verwendungszweck variiert werden, doch soll sie vorzugsweise zwischen 0,1 und 3% liegen.

BAD ORIGINAL

009840/1644

Weiters kann das Mittel ausser einem der löslichen Farbstoffe gemäss der Erfindung auch noch andere lösliche Farbstoffe gemäss der Erfindung oder auch andere bekannte und für die Färbung von Keratinfasern verwendbare Farbstoffe enthalten, wie z.B. Nitrofarbstoffe und ihre Substitutionsprodukte, Azofarbstoffe und Anthrachinonfarbstoffe.

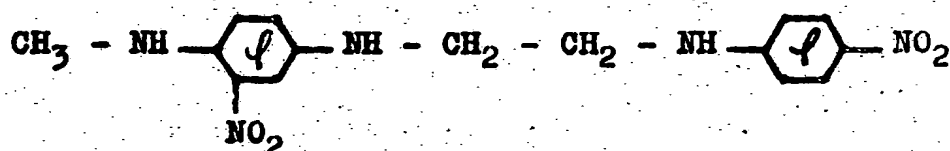
Der pH-Wert des erfindungsgemässen Mittels soll 4 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, betragen.

Zur näheren Erläuterung des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung werden im folgenden mehrere Ausführungsformen derselben an Hand von Beispielen beschrieben.

BAD ORIGINAL

009840/1644

B e i s p i e l 1: Herstellung von N-[4'-Methyl-amino-3'-nitrophenyl]-N-[4-nitrophenyl]-äthylendiamin der Formel



Dieses Produkt wird durch Kondensation von 1-Nitro-4-[N-benzolsulfonyl-N-(3-bromäthyl)-amino]-benzol (im Folgenden als Produkt A₁ bezeichnet) mit dem Kaliumsalz des 1-Methyl-amino-2-nitro-4-[N-benzolsulfonylamino]-benzol (im Folgenden als Produkt B₁ bezeichnet) erhalten. Das Produkt A₁ wird durch Reaktion von 1,2-Dibromäthan mit der Kaliumverbindung des p-Nitro-N-benzolsulfonylanilins in Dimethylformamid nach dem in der luxemburgischen Patentanmeldung Nr. 49 213 - 1965 beschriebenen Verfahren erhalten u.zw. in Form farbloser Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 165°C schmelzen.

Das Produkt B₁ ist ebenfalls in der luxemburgischen Patentanmeldung Nr. 49 213 - 1965 beschrieben.

1. Stufe: Kondensation

Zur Herbeiführung der Kondensation der Produkte A₁ und B₁ wird ein Gemisch von 10 g (0,026 Mol) der Verbindung A₁ und 9 g (0,026 Mol) der Verbindung B₁ in 50 cm³ Dimethylformamid während 2 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird

BAD ORIGINAL

009840/1644

die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen und das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt.

Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Waschen mit n/2-Kalilauge und anschliessend mit heissem Wasser gereinigt. Man erhält so 14,3 g N,N'-Dibenzolsulfonyl-N-[3-nitro-4-methylamino-phenyl]-N'-[4'-nitro-phenyl]-äthylendiamin, das nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 177°C schmilzt.

Analyse	berechnet für $C_{27}H_{25}N_5O_8S_2$	gefunden
N %	11,45	11,31 - 11,26
S %	10,47	10,60 - 10,45

2. Stufe: Hydrolyse

3 g (0,0049 Mol) des so gewonnenen Dibenzolsulfonamids werden in 18 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird die Mischung auf Eis gegossen, wobei das Sulfat des gewünschten Produktes erhalten wird, welches nach Behandlung mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung das N'-[4'-Methylamino-3'-nitrophenyl]-N-[4-nitrophenyl]-äthylendiamin ergibt.

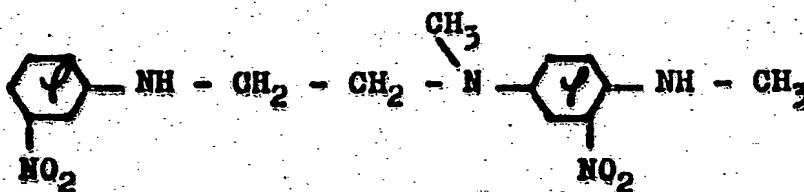
Das Produkt wird durch Umkristallisation aus Chlorbenzol gereinigt; die erhaltenen Kristalle sind braun-violett und schmelzen bei 185,5°C.

BAD ORIGINAL

009840/1644

Analyse	berechnet für $C_{15}H_{17}N_5O_4$	gefunden
C %	54,38	54,47 - 54,44
H %	5,13	5,35 - 5,17
N %	21,14	21,17 - 21,04

Beispiel 2: N-Methyl-N-(4-methylamino-3-nitro) -N'-[3'-nitrophenyl]-Äthylendiamin der Formel



Dieser Farbstoff wird analog Beispiel 1 erhalten u.zw. durch Kondensation von N-[3-Nitro-4-methylamino]-1-[N-methyl-N-(β-chloräthyl)-amino]-benzol (im Folgenden als Produkt A₂ bezeichnet) mit dem Natriumsalz des m-Nitro-N-benzolsulfonylanilins (im Folgenden als Produkt B₂ bezeichnet). Die Verbindung A₂ ist in der luxemburgischen Patentschrift Nr. 49 214 - 1965 beschrieben.

Die Verbindung B₂ wird in der Weise hergestellt, dass m-Nitro-benzolsulfonylanilin (P = 134°C) mit Natriumäthylat behandelt wird.

1. Stufe: Kondensation

009840/1644

BAD ORIGINAL

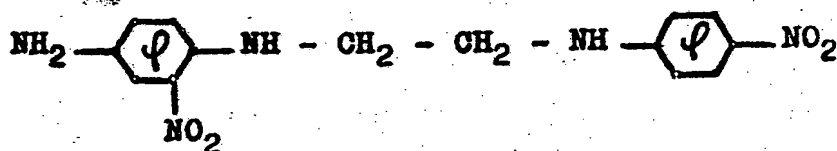
Die Kondensation erfolgt wie im Beispiel 1, u.zw. durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen der Verbindungen A₂ und B₂ auf 120°C in einem Überschuss von Dimethylformamid.

2. Stufe: Hydrolyse

Das so erhaltene Rohprodukt wird in der Folge wie in Beispiel 1 mit konzentrierter Schwefelsäure hydrolysiert und die gewünschte Base aus ihrem Sulfat durch wässrige Natriumcarbonatlösung in Freiheit gesetzt. Das so erhaltene Produkte schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol bei 142,5°C.

Analyse	berechnet für C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₄	gefunden
C %	55,65	55,46 - 55,53
H %	5,51	5,29 - 5,48
N %	20,28	20,50 - 20,30

Beispiel 3: Herstellung von N-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-N'-[4'-nitrophenyl]-äthylendiamin der Formel



Der Farbstoff wird durch Kondensation der Verbindung A₁ mit der Natriumverbindung des 4-Acetamino-2-nitro-1-[N-benzolsulfonyl]-

009840/1644

BAD ORIGINAL

amino-7-benzols (im folgenden als Produkt B₃ bezeichnet) und darauf folgende erste Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, zwecks Abspaltung der Benzolsulfonylgruppe, sowie anschliessende zweite Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung der Acetylgruppe erhalten.

Die Herstellung der Verbindung A₁ wurde im Beispiel 1 beschrieben. Die Verbindung B₃ wird nach einem Verfahren gewonnen, das in der luxemburgischen Patentanmeldung Nr. 49 213 - 1965 beschrieben ist.

1. Stufe: Kondensation

Ein Gemisch von 33,8 g (0,087 Mol) der Verbindung A₁ und 31,2 g (0,087 Mol) der Verbindung B₃ werden in 150 cm³ Dimethylformamid 2 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eiswasser gegossen und das entstandene Rohprodukt abgetrennt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Behandeln mit einer n/2-Natriumcarbonatlösung und anschliessendem Waschen mit kochendem Wasser zur Entfernung der restlichen Menge Ausgangsprodukt B₃. Der Anteil an nicht umgesetzter Verbindung A₁ wird anschliessend durch Extraktion mit Cyclohexan in der Hitze entfernt. Man erhält so 36,6 g des N,N'-Dibenzolsulfonyl-N-[2-nitro-4-acetamino-phenyl]-N'-[4'-nitro-phenyl]-äthylen-diamin in Form eines dickflüssigen Öles.

2. Stufe: Hydrolyse

3 g dieser Verbindung werden in 15 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen.

009840/1644

BAD ORIGINAL

Die Mischung wird anschliessend auf Eis gegossen und das ausgefallene Produkt abgesaugt.

Man erhält so 1,2 g N-[2-Nitro-4-acetamino-phenyl]-N'-[4'-nitrophenyl]-äthylendiamin, das bei 247°C schmilzt.

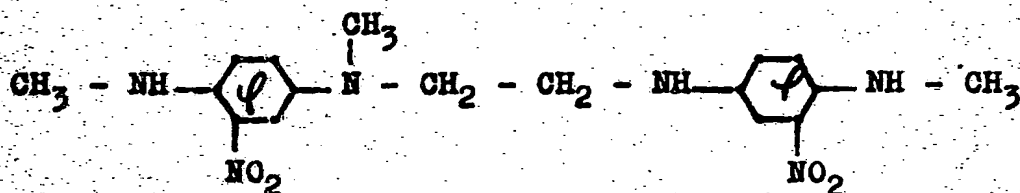
Die Hydrolyse wird anschliessend durch Erhitzen mit 20 cm³ konz. Salzsäure unter Rückflusskühlung weitergeführt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Produkt, das in Form des Chlorhydrates vorliegt, abgesaugt. Die freie Base erhält man durch Behandeln mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung. Es werden 0,7 g N-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-N'-[4'-nitrophenyl]-äthylendiamin erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol bei 177°C schmilzt und in Form dunkelbrauner Kristalle vorliegt.

Analyse	berechnet für C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₄	gefunden
C %	53,00	53,25 - 53,03
H %	4,72	4,82 - 4,80
N %	22,08	21,90 - 21,88

B e i s p i e l 4: Herstellung von N-[N-Methyl-N-3-nitro-4-methylamino-phenyl]-N'-[3'-nitro-4'-methylamino-phenyl]-äthylendiamin der Formel

BAD ORIGINAL

009840/1644



Dieser Farbstoff wird durch Kondensation von 1-Methyl-amino-3-nitro-1- N -methyl-N-(3-chloräthyl)-amino-7-benzol (im folgenden als Produkt A₄ bezeichnet) mit der Kaliumverbindung des 4'-Methyl-amino-2'-nitro-4- N '-benzolsulfonyl-amino-7-benzols (im folgenden als Produkt B₄ bezeichnet) und anschließende Hydrolyse mit Schwefelsäure^{gewonnen} Die Verbindung A₄ ist in der luxemburgischen Patentanmeldung Nr. 49 124 - 1965, die Verbindung B₄ in der luxemburgischen Patentanmeldung Nr. 49 213 - 1965. beschrieben.

1. Stufe: Kondensation

Ein Gemisch von 24,4g (0,1 Mol) der Verbindung A₄ und 34,5g (0,1 Mol) der Verbindung B₄ in 100 cm³ Dimethylformamid wird 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in eisgekühlte 2n-Salzsäure gegossen und das Rohprodukt, das in Form des Chlorhydrates vorliegt, abgesaugt. Das Rohprodukt wird^{mit} einer 2n-Natriumcarbonatlösung behandelt, wobei 30 g N-Methyl-N-(3-nitro-4-methylamino-phenyl)-N'-(benzolsulfonyl)-N'-(3'-nitro-4'-methylamino-phenyl)-äthylen-diamin^{werden} erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Methylisobutylketon bei 140°C schmilzt.

BAD ORIGINAL

009840/1644

Analyse	berechnet für $C_{23}H_{26}O_6N_6S$	gefunden
N %	16,34	16,27 - 16,40
S %	6,22	6,18 - 6,40

2. Stufe: Hydrolyse

20 g dieser Verbindung werden in 100 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschliessend auf Eis gegossen. Nach dem Versetzen mit Alkali und Trocknen erhält man 13 g N-Methyl-N-(3-nitro-4-methylamino-phenyl)-N'-[3'-nitro-4'-methylamino-phenyl]-äthylendiamin, das nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 167°C schmilzt.

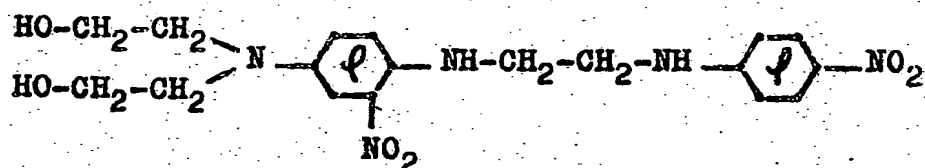
Analyse	berechnet für $C_{17}H_{22}N_6O_4$	gefunden
C %	54,54	54,69 - 54,68
H %	5,88	5,88 - 5,90
N %	22,46	22,40 - 22,22

Beispiel 5: Herstellung von N-[2-Nitro-4-N''N''-bis-(8-hydroxyäthyl)-amino-phenyl]-N'-[4'-nitro-phenyl]-äthylen-

009840/1644

BAD ORIGINAL

diamin der Formel



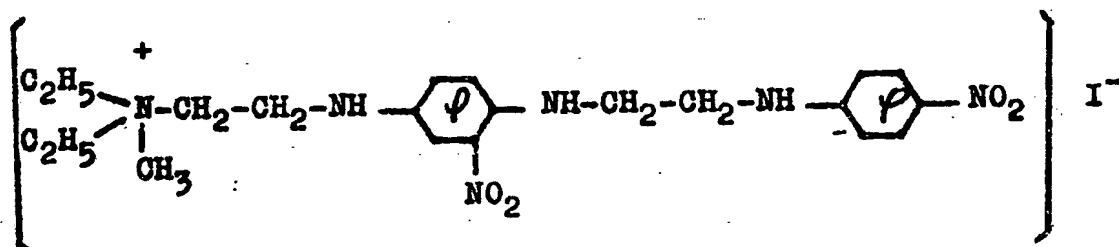
Man erhitzt 6,3 g (0,02 Mol) N-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-N'-[4'-nitro-phenyl]-äthylendiamin mit einer Lösung von 14,3 g (0,08 Mol) Glykolbromhydrin (70%ig) in Gegenwart von 4g Calciumcarbonat 2 1/2 Stunden auf einem siedenden Wasserbad unter Rückflusskühlung. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 150 g Eiswasser gegossen, das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und anschliessend in der Hitze in ungefähr 100 cm³ 3n-Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das Chlorhydrat des gewünschten Produktes aus. Nach dem Trocknen wird die Base durch Versetzen mit verdünntem Ammoniak gewonnen. Die ausgefallene Base wird abgesaugt, getrocknet und aus einer Mischung von Chloroform-Alkohol umkristallisiert. Das Produkt wird in Form brauner Kristalle erhalten, welche bei 148°C schmelzen.

Analyse	berechnet für C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₆	gefunden
C %	53,33	55,50 - 53,48
H %	5,68	5,80 - 5,52
N %	17,29	17,22 - 17,11

009840/1644

BAD ORIGINAL

Beispiel 6: Herstellung von $\left[\text{B}-\{4-\left[\text{B}'-(4'-\text{Nitrophenylamino})-\text{äthylamino} \right]-3\text{-nitrophenyl-amino} \right]-\text{äthyl} \right]-\text{N-methyl-N,N-diäthyl-ammonium-jodid}$ der Formel



1. Stufe: Herstellung des N-[4 -Nitro-phenyl]-N' -[2-nitro-4-(benzolsulfonyl-amino)-phenyl]-äthylendiamins.

Zu einer Lösung von 6,3 g (0,02 Mol) N-[4 -Nitro-phenyl]-N' -[2-nitro-4-amino-phenyl]-äthylendiamin in 60 cm³ Pyridin werden 0,022 Mol Benzolsulfochlorid hinzugefügt und anschließend die Reaktionsmischung während einer Stunde bei einer Temperatur von 45°C belassen. Anschließend wird in 60 cm³ konz. Salzsäure gegossen, der 200 g zerkleinertes Eis zugefügt wurde; hierauf werden 8,3 g des Rohproduktes abgesaugt, das nach dem Umkristallisieren aus einem Pyridin-Wassergemisch 1 : 1 bei 130°C schmilzt.

Analyse	berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$	gefunden
N %	15,32	15,55 - 15,51
S %	7,00	6,92 - 7,05

BAD ORIGINAL

009840/1644

2. Stufe: Herstellung des N-[4-Nitrophenyl]-N'-{2'-nitro-4'-[N-(8-diäthylaminoäthyl)-N^m-benzolsulfonyl]-amino-phenyl}-äthyldiamin

Zu 70 cm³ n-Natriumcarbonatlösung werden nach und nach 7 g (0,15 Mol) des in der 1. Stufe erhaltenen Benzolsulfonamids bei 80°C bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Nach dem Abkühlen erhält man durch Absaugen 7,1 g des Natriumsalzes, dem nach Lösen in 70 cm³ Dimethylformamid bei einer Temperatur von 90°C sehr rasch 0,03 Mol Diäthylaminoäthylchlorid hinzugefügt werden. Nachdem die Reaktionsmischung 10 Minuten bei 90°C stehen gelassen wurde, gießt man in 100 cm³ Eiswasser und saugt das Rohprodukt ab. Dieses Rohprodukt wird zwecks Entfernung von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt mit 200 cm³ n/25-Natriumcarbonatlösung behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält 6 g des N-[4-Nitro-phenyl]-N' -{2'-nitro-4'-[N^m-(8-diäthylaminoäthyl)-N^m-benzolsulfonyl]-amino-phenyl} -äthyldiamin.

3. Stufe: Herstellung des N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2'-nitro-4'-(8'-diäthylaminoäthyl)-amino-phenyl]-äthyldiamins

Man löst 5,6 g (0,01 Mol) des in der 2. Stufe erhaltenen disubstituierten Benzolsulfonamids in 28 cm³ konz. Schwefelsäure und lässt die Lösung 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wird das Reaktionsgemisch in 300 cm³ Eiswasser gegossen,

BAD ORIGINAL

009840/1644

alkalisch gemacht und das erhaltene Produkt mit Methylisobutylketon extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand auf dem kochenden Wasserbad in 100 cm³ 2n-Salzsäure gelöst, nach dem Abkühlen abgesaugt, wobei man 3,5 g des Produktes in Form des Chlorhydrates erhält. Nach dem Umkristallisieren aus 2n-Salzsäure schmilzt es unter Zersetzung bei 125°C.

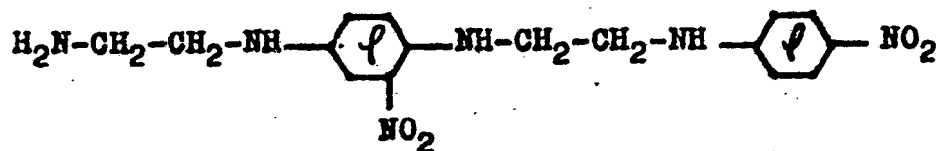
4. Stufe: Herstellung des quarternären Ammoniumsalzes des

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2'-nitro-4'-(8-diäthyl-aminoäthyl)-amino-phenyl]-äthylendiamins

des in der vorhergehenden Stufe erhaltenen Produktes
Man löst 4,2 g (0,1 Mol) in 60 cm³ Chlorbenzol. Dann werden

1,5 g Methyljodid hinzugefügt, die Reaktionsmischung 5 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und hierauf die quarternäre Verbindung abgesaugt.

B e i s p i e l 7: Herstellung von N'-[2'-Nitro-4'-(8-aminoäthylamino)-phenyl]-N-[4-nitrophenyl]-äthylendiamin der Formel



Man erhitzt ein Gemisch von 7,65 g (0,024 Mol) N'-[2'-Nitro-4'-amino-phenyl]-N-[4-nitro-phenyl]-äthylendiamin und 5,75 g (0,028 Mol) 8-Bromäthylamin-Bromhydrat in 150 cm³ Propanol und 15 cm³ Wasser in Gegenwart von 1,4 g Calcium-

BAD ORIGINAL

009840/1644

carbonat 7 Stunden auf einem kochenden Wasserbad. Nach dem Filtrieren der kochenden Reaktionsmischung und Abkühlen des Filtrates werden 6,6 g Rohprodukt in Form des Monobromhydrates erhalten, das nochmals in kochendem Wasser gelöst wird; die Lösung wird sodann heiss filtriert und mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht. Nach dem Abkühlen werden 5,8 g N'-[2'-Nitro-4'-(β -aminoäthylamino)-phenyl]-N-[4-nitrophenyl]-äthylendiamin erhalten. Durch Lösen dieses Produktes in heisser 2n-Salzsäure und Abkühlen der Lösung erhält man das gewünschte Produkt in Form des Dichlorhydrates, das unter Zersetzung bei 150°C schmilzt.

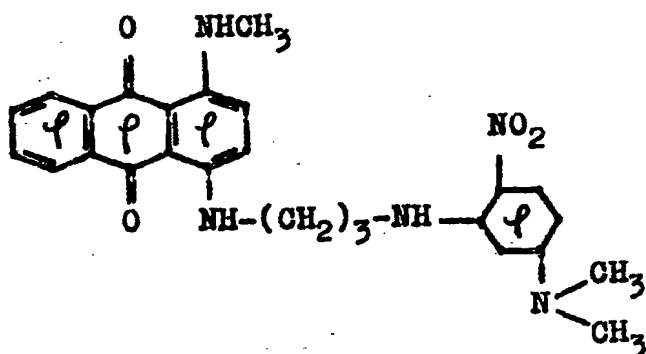
Analyse	berechnet für $C_{16}H_{22}N_6O_{12}, H_2O$	gefunden
C %	42,57	43,14 - 43,06
H %	4,92	5,02 - 5,07
N %	19,06	18,75 - 18,56

B e i s p i e l 8: Herstellung von N-[3-Nitro-4-methylamino-phenyl]-N-[3-(3'-nitro-4'-methylanino-phenyl-amino)-äthyl]-N,N-dimethyl-ammonium-jodid

5 g N-Methyl-N-(3-nitro-4-methylamino-phenyl)-N-(3'-nitro-4'-methylanino-phenyl)-äthylendiamin werden in

50 cm³ Chlorbenzol gelöst, dann werden 2 g Methyljodid hinzugefügt und die Reaktionsmischung 10 Stunden bei 50°C stehen gelassen. Anschliessend wird die quarternäre Verbindung abgetrennt.

B e i s p i e l 9: Herstellung von 1-Methylamino-4-{4-(2'-nitro-5'-dimethylamino-phenyl-amino)-propyl}-amino}-anthrachinon der Formel



Dieses Produkt wird durch Kondensation von 1-Methylamino-4-{4-aminopropyl-amino}-anthrachinon (im folgenden als Produkt A₉ bezeichnet), mit 3,4-Dinitro-N,N-dimethylanilin (im folgenden als Produkt B₉ bezeichnet) erhalten.

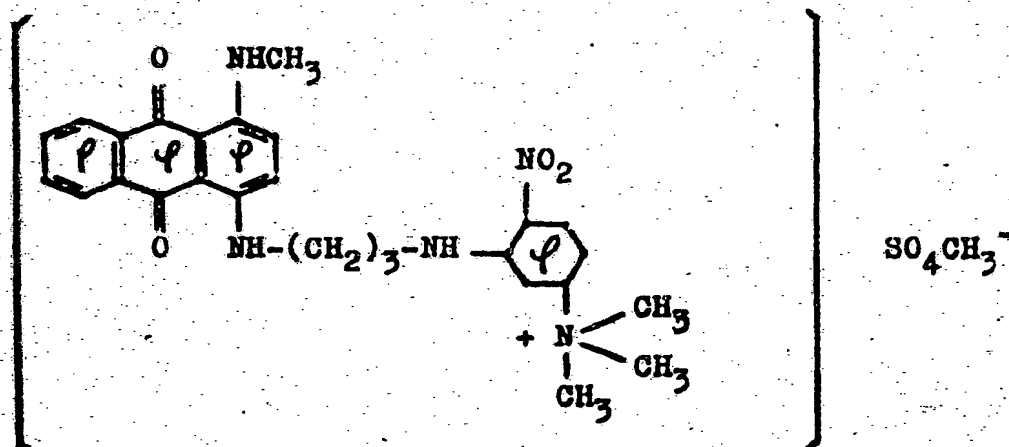
3,1 g (0,01 Mol) 1-Methylamino-4-{4-aminopropyl-amino}-anthrachinon und 1,1 g (0,005 Mol) 3,4-Dinitro-N,N-dimethylanilin werden in 40 cm³ Xylol eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 cm³ Hexan hinzugefügt, wobei man 2,9 g Rohprodukt gewinnt. Die chromatographisch Analyse dieses Produktes zeigt geringe Mengen des als Ausgangsprodukt verwendeten Anthrachinonderivates und Spuren der Di-

009840/1644

BAD ORIGINAL

nitroverbindung. Um das als Ausgangsprodukt verwendete Anthrachinonderivat zu entfernen, wäscht man das Rohprodukt mit n-Salzsäure. Hierauf werden die Spuren der Dinitroverbindung durch Erhitzen des Rohproduktes mit einem Überschuss an Äthylendiamin in 1-Dimethyl-amino-3-(ß-aminoäthylamino)-4-nitrobenzol umgewandelt. Nach Entfernung des Überschusses an Äthylendiamin im Vakuum wird das Produkt mit Wasser und nachher mit n-Salzsäure so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt ist. Man erhält so 1,6 g des gewünschten Produktes, das bei 227°C schmilzt.

Beispiel 10: Herstellung von 5-{ γ -[1'-Methyl-amino-anthrachinonyl(4')-amino]-propyl-amino}-4-nitro-phenyl-N.N.N-trimethyl-ammonium-methosulfat der Formel



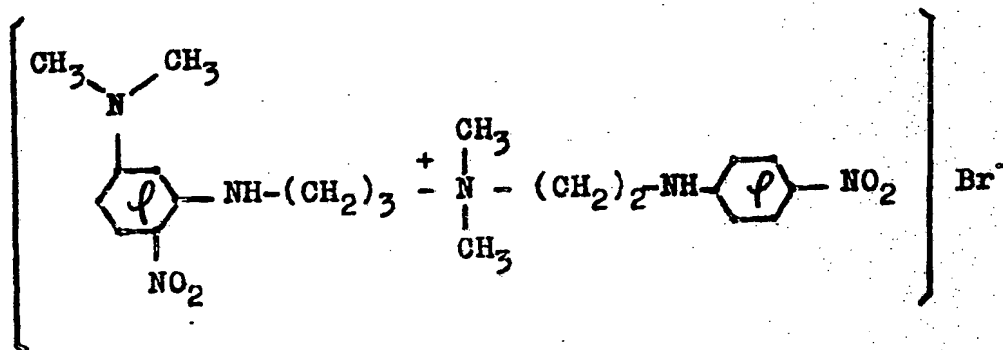
1,6 g des nach Beispiel 9 erhaltenen Anthrachinonderivates werden durch Kochen in Chlorbenzol unter Rückflusskühlung gelöst; sodann wird ein Überschuss an Dimethylsulfat hinzugefügt und noch eine weitere halbe Stunde unter Rückflusskühlung

009640/1644

BAD ORIGINAL

zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 2 g der quaternären Verbindung durch Absaugen gewonnen.

B e i s p i e l 11: Herstellung von N -[γ -(2-Nitro-5-dimethylamino-phenylamino)-propyl]- N -[β -(4'-nitrophenyl-amino)-äthyl]- N,N -dimethyl-ammoniumbromid der Formel



Das Produkt erhält man durch Kondensation von 1-Dimethylamino-3-(γ -dimethylamino-propyl-amino)-4-nitrobenzol (im folgenden als Produkt A_{11} bezeichnet) mit 4-Nitro-1-(β -bromäthylamino)-benzol (im folgenden als Produkt B_{11} bezeichnet).

Das Produkt A_{11} wird in einer luxemburgischen Patentanmeldung vom 13. April 1966 beschrieben.

Die Verbindung B_{11} wird durch Hydrolyse von 4-Nitro-1-[N -benzolsulfonyl- N -(β -bromäthyl)-amino]-benzol mit konz. Schwefelsäure erhalten.

Ein Gemisch von 1,4g (0,005 Mol) der Verbindung A_{11} und 1,2 g (0,005 Mol) der Verbindung B_{11} wird in 10 cm³ Chlorbenzol 1/2 Stunde unter Rückflusskühlung erhitzt.

Durch Abkühlen der Reaktionsmischung kristallisiert die

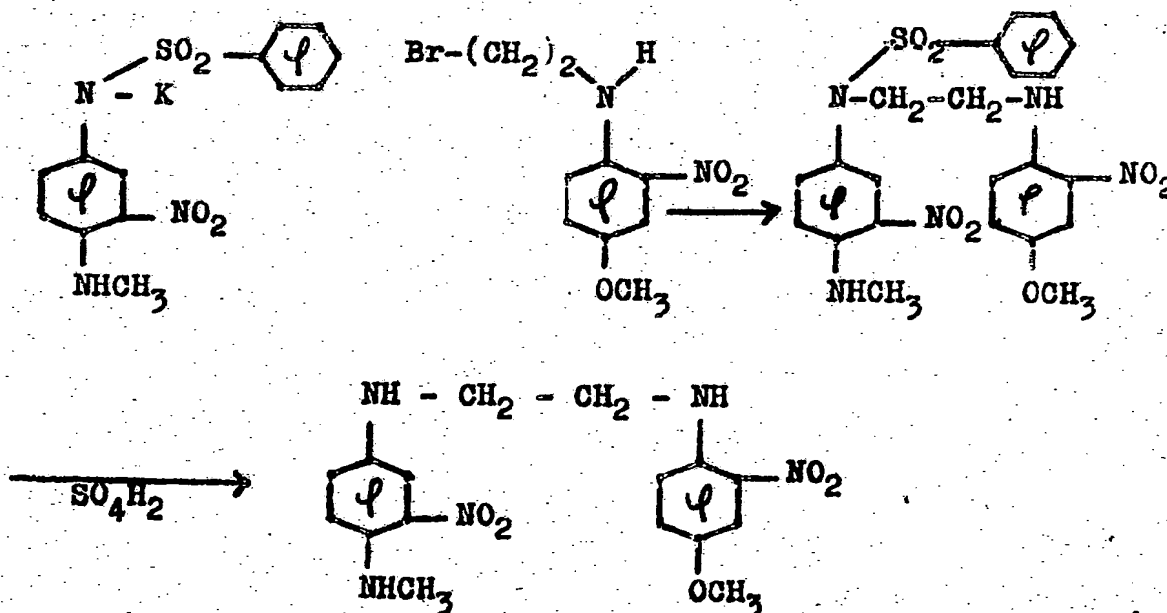
009840/1644

BAD ORIGINAL

vorher in Form eines Öles vorliegende quarternäre Verbindung aus. Nach dem Einkristallisieren aus kochendem Wasser schmilzt sie unter Zersetzung bei 150°C.

Analyse	berechnet für $C_{21}H_{31}N_6O_4Br$	gefunden
C %	49,31	49,12 - 49,20
H %	6,06	6,26 - 6,29
N %	16,43	16,25 - 16,39

Beispiel 12: Herstellung von N-[3-Nitro-4-methylamino-phenyl]-N'-[2'-nitro-4-methoxy-phenyl]-äthylen-diamin der Formel



009840/1644

BAD ORIGINAL

1. Stufe: Herstellung des N-Benzolsulfonyl-N-(3-nitro-4-methylamino-phenyl) - N'-(2'-nitro-4'-methoxy-phenyl) -äthylendiamin

Man löst 210 g (0,61 Mol) der Kaliumverbindung des 1-Methylamino-2-nitro-4-(N-benzolsulfonyl-amino)-benzols in 850 cm³ Dimethylformamid, das vorher auf 90°C erwärmt wurde. Dann werden unter Rühren nach und nach 167 g (0,61 Mol) 1-Methoxy-3-nitro-4-(B-bromäthylamino)-benzol (hergestellt nach dem in der luxemburgischen Patentanmeldung Nr. 49 213 - 1965 beschriebenen Verfahren) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten auf 90°C gehalten, dann abgekühlt und in 3 l Wasser eingetragen. Durch Abfiltrieren werden 300 g N-Benzolsulfonyl-N-(3-nitro-4-methylaminophenyl) - N'-(2'-nitro-4'-methoxyphenyl) -äthylendiamin in praktisch reiner Form erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von Dioxan/Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 80°C einen Schmelzpunkt von 115°C besitzt.

2. Stufe: Herstellung von N-[3-Nitro-4-methylaminophenyl]-N'-[2'-nitro-4'-methoxy-phenyl]-äthylendiamin

Man trägt in 1200 cm³ Schwefelsäure nach und nach unter Rühren 300 g (0,59 Mol) des so erhaltenen Produktes ein und hält die Temperatur zwischen 15 und 20°C. Nach 24 Stunden langem Stehen bei dieser Temperatur, wird die Reaktionsmischung auf 5 kg zerkleinertes Eis gegossen, wobei das gewünschte Produkt in Form des Sulfates erhalten wird. Dieses Sulfat wird hierauf mit

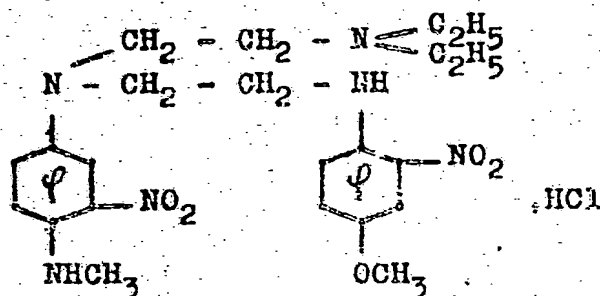
BAD ORIGINAL

009840/1644

600 cm³ Pyridin bei 60°C unter Rühren versetzt, abgekühlt, das entstandene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es werden 193 g N-(3-Nitro-4-methylaminophenyl)-N'-(2'-nitro-4'-methoxy-phenyl)-äthylendiamin erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol bei 152°C schmilzt.

Analyse	berechnet für C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₅	gefunden
C %	53,18	53,40 - 53,42
H %	5,26	5,35 - 5,46
N %	19,39	19,55 - 19,51

B e i s p i e l 13: Herstellung des Monochlorhydrates von N-(3-Diäthylaminoäthyl)-N-(3-nitro-4-methylaminophenyl)-N'-(2'-nitro-4'-methoxy-phenyl)-äthylendiamin der Formel



Man löst 79,5 g (0,22 Mol) N-(3-Nitro-4-methylaminophenyl)-N'-(2'-nitro-4'-methoxy-phenyl)-äthylendiamin in 600 cm³ Chlorbenzol durch Kochen unter Rückflusskühlung. Dann werden nach

BAD ORIGINAL

009840/1644

und nach unter Rühren 149 g (1,1 Mol) β -Diäthylaminoäthylchlorid hinzugefügt. Nach weiteren 4 Stunden langen Kochen unter Rückflusskühlung wird abgekühlt; sodann werden 500 cm³ Petroläther zugesetzt und das gewünschte, unreine Monochlorhydrat abfiltriert.

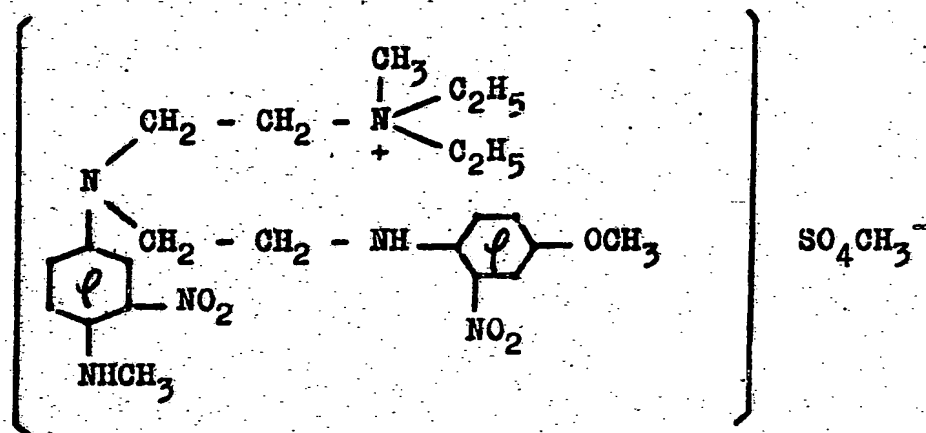
Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Chlorbenzol werden 96 g reines $N-(\beta\text{-Diäthylaminoäthyl})-N-(3\text{-nitro-4-methylamino-phenyl})-N'-(2'\text{-nitro-4'-methoxy-phenyl})-\text{äthylendiamin-Monochlorhydrat}$ erhalten, das bei 158°C schmilzt.

Analyse	berechnet für $C_{22}H_{33}N_6O_5Cl$	gefunden
C %	53,17	52,98 - 53,00
H %	6,65	6,55 - 6,62
Cl %	7,15	7,05 - 7,14

B e i s p i e l 14: Herstellung von $N-\beta-[N'-\beta'-(4\text{-Methoxy-2-nitrophenylamino})-\text{äthyl}]-N'-[4'\text{-methylamino-3'-nitrophenyl}]\text{-aminoäthyl}-N\text{-methyl-}N,N\text{-diäthylammoniummethosulfat}$ der Formel

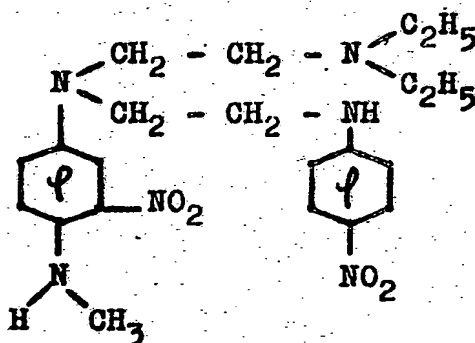
BAD ORIGINAL

009840/1644



Man löst 92 g (0,2 Mol) der aus dem nach Beispiel 13 erhaltenen Monochlorhydrat in üblicher Weise isolierten freien Base in 200 cm³ Chlorbenzol bei Raumtemperatur. Unter Kühlen werden hierauf nach und nach 30,24 g (0,24 Mol) Dimethylsulfat hinzugefügt. Nach 15 Minuten werden 115g des reinen quaternären Salzes abgesaugt, das bei 124°C schmilzt.

B e i s p i e l 15: Herstellung von N-(β-Diäthylaminoäthyl)-N-(3-nitro-4-methylamino)-phenyl - N'-(4'-nitrophenyl) - Äthylendiamin der Formel



Dieses Produkt wird durch Kondensation von β-Diäthylamino-

BAD ORIGINAL

009840/1644

äthylchlorid mit N -[3-Nitro-4-methylamino-phenyl]- N' -[4'-nitro-phenyl]-äthylendiamin, welches in Beispiel 1 beschrieben wurde, erhalten. 99 g (0,3 Mol) dieses Produktes werden in 2 l Chlorbenzol gelöst und unter Rückflusskühlung erhitzt.

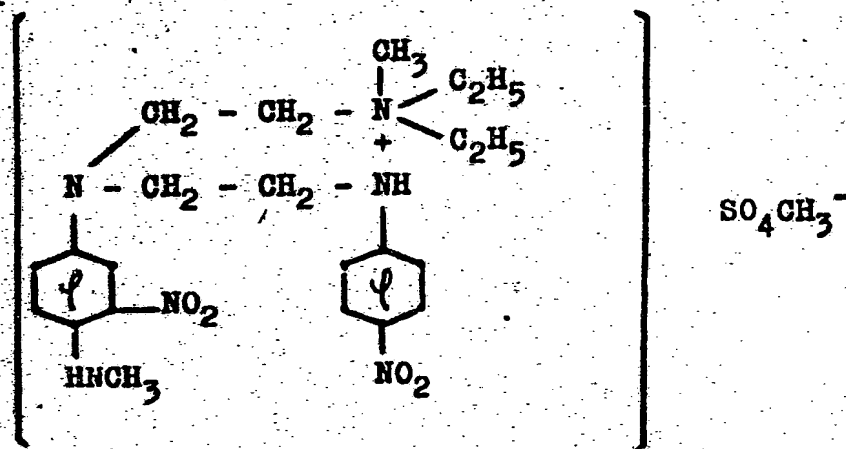
Unter Rühren werden nach und nach 203 g (1,5 Mol) β -Diäthylaminoäthylchlorid hinzugefügt und weitere 4 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Rohprodukt, das in Form des Monochlorhydrates vorliegt, abgesaugt. Durch Lösen des unreinen Monochlorhydrates in 750 cm³ 4n-Salzsäure bei 50°C und Abkühlen wird das gewünschte Produkt in Form des praktisch reinen Dichlorhydrates erhalten, das abgesaugt und mit 700 cm³ einer n-Natriumcarbonatlösung behandelt, 90 g N -(β -Diäthylaminoäthyl)- N -(3-nitro-4-methylamino-phenyl) - N' -(4'-nitro-phenyl) -äthylendiamin liefert; nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol schmilzt das Produkt bei 132°C.

Analyse	berechnet für $C_{21}H_{30}N_6O_4$	gefunden
C %	58,60	58,37 - 58,57
H %	6,97	7,20 - 6,98
N %	19,53	19,73 - 19,59

BAD ORIGINAL

009840/1644

B e i s p i e l 16: Herstellung von N -[β -(N' -[β' -(4-Nitrophenylamino)-äthyl]- N' -[4'-methylamino-3'-nitrophenyl]7)-aminöthyl]- N -methyl- N,N -diäthylammonium-methosulfat der Formel

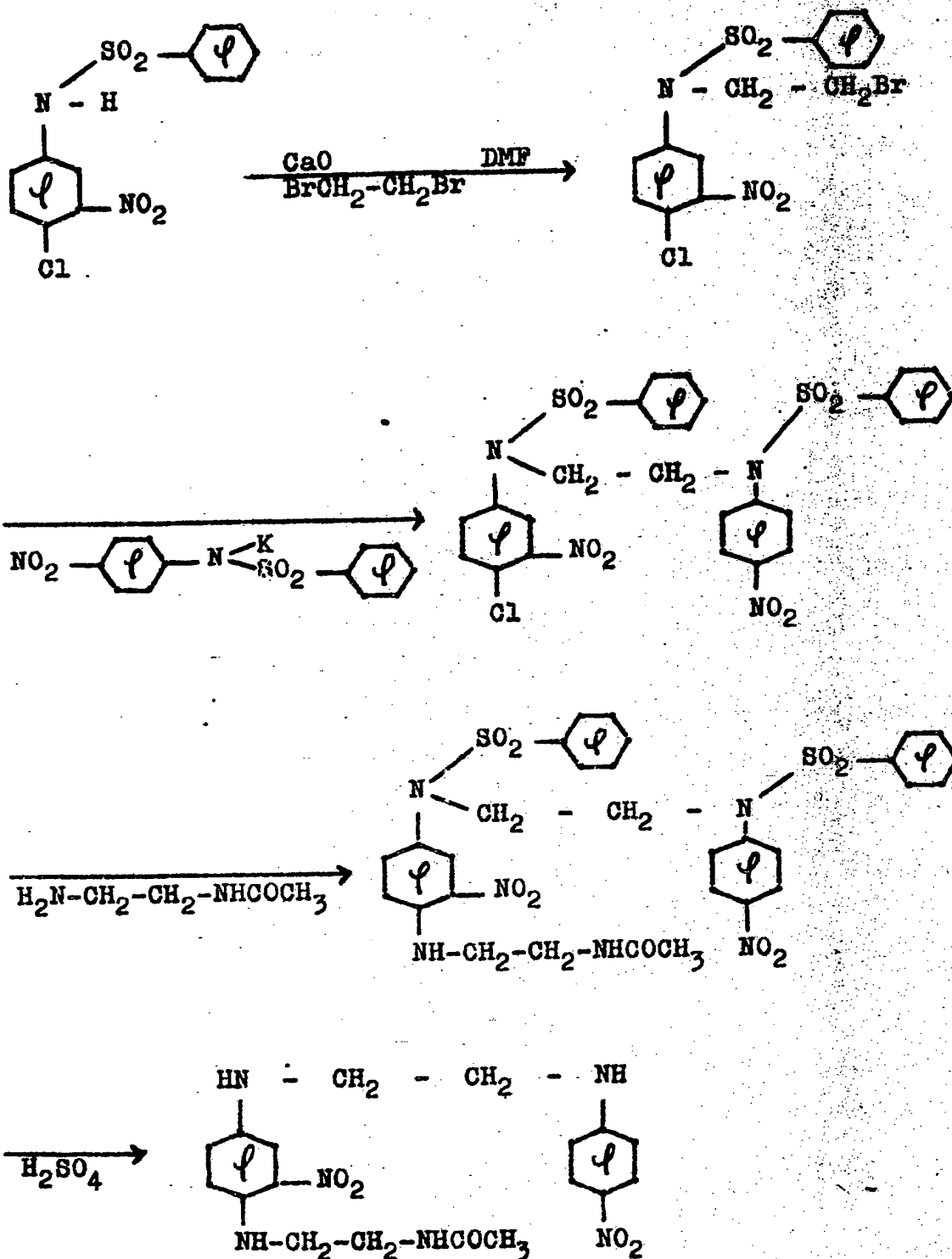


Man löst 60 g (0,14 Mol) N -(β -Diäthylaminoäthyl)- N -(3-nitro-4-methylamino-phenyl) - N' -(4'-nitro-phenyl) - äthylendiamin in 600 cm³ Chlorbenzol von 50°C. Unter Rühren werden nach und nach 17 cm³ (0,18 Mol) Dimethylsulfat hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 50°C belassen. Durch Absaugen werden 78 g des gewünschten quarternären Salzes erhalten, das bei 158°C schmilzt.

B e i s p i e l 17: Herstellung von N -[β -Nitro-4-(β -aminöthylamino)-phenyl]- N' -[4'-nitro-phenyl]-äthylendiamin-Dichlorhydrat

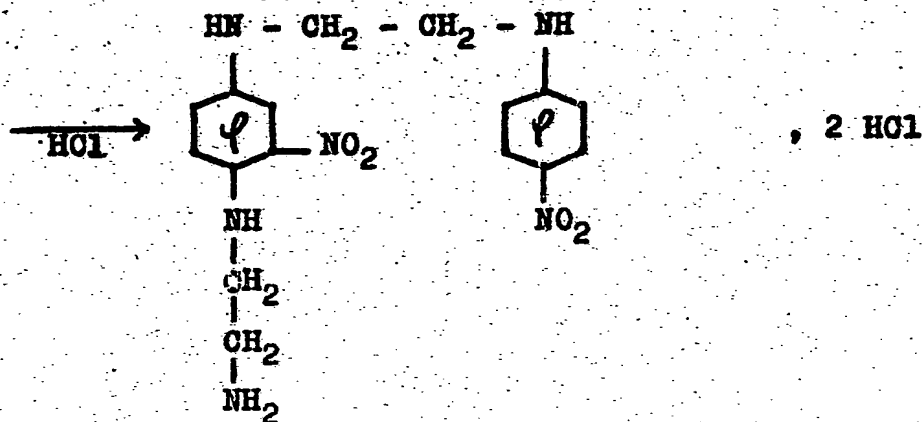
009840/1644

BAD ORIGINAL



009840/1644

BAD ORIGINAL



1. Stufe: Herstellung von 2-Nitro-4- $\text{[N-benzolsulfonyl)-N-(3-bromäthyl)-amino]}$ -chlorbenzol

Man löst 156,25 g (0,5 Mol) 2-Nitro-4- $\text{[N-(benzolsulfonyl)-amino]}$ -chlorbenzol in 935 cm³ Dimethylformamid, das vorher auf eine Temperatur von 95°C gebracht wurde. Hierauf fügt man 70 g (1,25 Mol) gebrannten Kalk und sehr rasch 216 cm³ (1,25 Mol) 1,2-Dibromäthan zu. Nach einstündigem Erhitzen auf einem kochenden Wasserbad wird die Reaktionsmischung heiss filtriert. Zu dem abgekühlten Filtrat wird 1 l Eiswasser hinzugefügt; dabei scheidet sich ein sehr dickflüssiges Öl ab. Anschliessend entfernt man die obere flüssige Phase, nimmt das Öl in einem Alkohol-Wasser-Gemisch auf und saugt das in einer Menge von 180 g auskristallisierte 2-Nitro-4- $\text{[N-benzolsulfonyl)-N-(3-bromäthyl)-amino]}$ -chlorbenzol ab, das bei 80°C schmilzt.

2. Stufe: Herstellung des N,N'-Di-(benzolsulfonyl)-N- $\text{[3-nitro-4-chlor-phenyl]}$ -N'- [4'-nitro-phenyl] -äthylendiamin

Man löst 20,97 g (0,05 Mol) 2-Nitro-4- $\text{[N-benzolsulfonyl)-N-}$

009840/1644

BAD ORIGINAL

(β -bromäthyl)-amino-7-chlorbenzol in 150 cm³ Dimethylformamid, welches vorher auf 120°C erhitzt wurde. Dann werden 31,6 g (0,1 Mol) des Kaliumsalzes von N-Benzolsulfonyl-p-nitranilin hinzugefügt, die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 120°C belassen und anschliessend heiss filtriert. Zu dem abgekühlten Filtrat werden 150 cm³ Wasser hinzugefügt; dabei fällt ein dickflüssiges Öl aus. Man dekantiert und nimmt den öligen Rückstand mittels einer Alkohol/Aceton Mischung auf. Durch Absaugen werden 17 g des gewünschten Produktes erhalten, welches zuerst mit einer n-Natriumcarbonatlösung und hinterher mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man 15 g des N,N'-Dibenzolsulfonylderivates, welches bei 198°C schmilzt.

Analyse	berechnet für C ₂₆ H ₂₁ S ₂ O ₈ N ₄ Cl	gefunden
N %	9,08	9,12 - 9,02
S %	10,38	10,38 - 10,47

3. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-(benzolsulfonyl)-N- β -nitro-4-(β -acetaminoäthyl-amino)-phenyl]-N'- β -nitro-phenyl]-äthylendiamin

Man erhitzt 16,6 g (0,01 Mol) N,N'-Di-(benzolsulfonyl)-N- β -nitro-4-chlor-phenyl]-N'- β -nitro-phenyl]-äthylendiamin in

009840/1644

BAD ORIGINAL

10 g (0,1 Mol) Äthylendiamin-Monoacetat 2 Stunden auf 140°C. Dann giesst man die Reaktionsmischung in 100 cm³ Eiswasser, saugt ab, wäscht mit n-Salzsäure, dann mit Wasser und zum Schluss mit wenig Alkohol. Man erhält 4,2 g des gewünschten Produktes, welches nach Umkristallisieren aus einem Essigsäure/Wasser-Gemisch bei 185°C schmilzt.

Analyse	berechnet für $C_{30}H_{30}N_6O_9S_2$	gefunden
N %	12,31	12,34 - 12,47
S %	9,39	9,56 - 9,56

4. Stufe: Herstellung von N-[3-Nitro-4-(8-acetaminoäthylamino)-phenyl]-N'-[4'-nitrophenyl]-Äthylendiamin

Man löst 6,82 g (0,01 Mol) des in der ^{3.}Stufe erhaltenen N,N'-Dibenzolsulfonylderivates bei 15 bis 20°C in 35 cm³ konz. Schwefelsäure. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschliessend auf Eis gegossen. Man saugt das gewonnene Produkt ab, das in Form des Sulfates vorliegt. Dieses Sulfat ergibt, mit 2n-Natriumcarbonatlösung behandelt, 3,4 g der entsprechenden Base, in Form brauner Kristalle abgesaugt werden. Die Reinigung erfolgt durch Lösen des Rohproduktes in heisser 2n-Salzsäure, aus welcher durch Ab-

009840/1644

BAD ORIGINAL

kühlen das Monochlorhydrat des N -[3-Nitro-4-(β -acetamino-äthylamino)-phenyl]- N -[4'-nitro-phenyl]-äthylendiamin ausfällt. Mit Natriumcarbonatlösung wird die Base in Freiheit gesetzt, die nach dem Umkristallisieren aus einem Chlorbenzol/Nitrobenzol-Gemisch bei 156°C schmilzt.

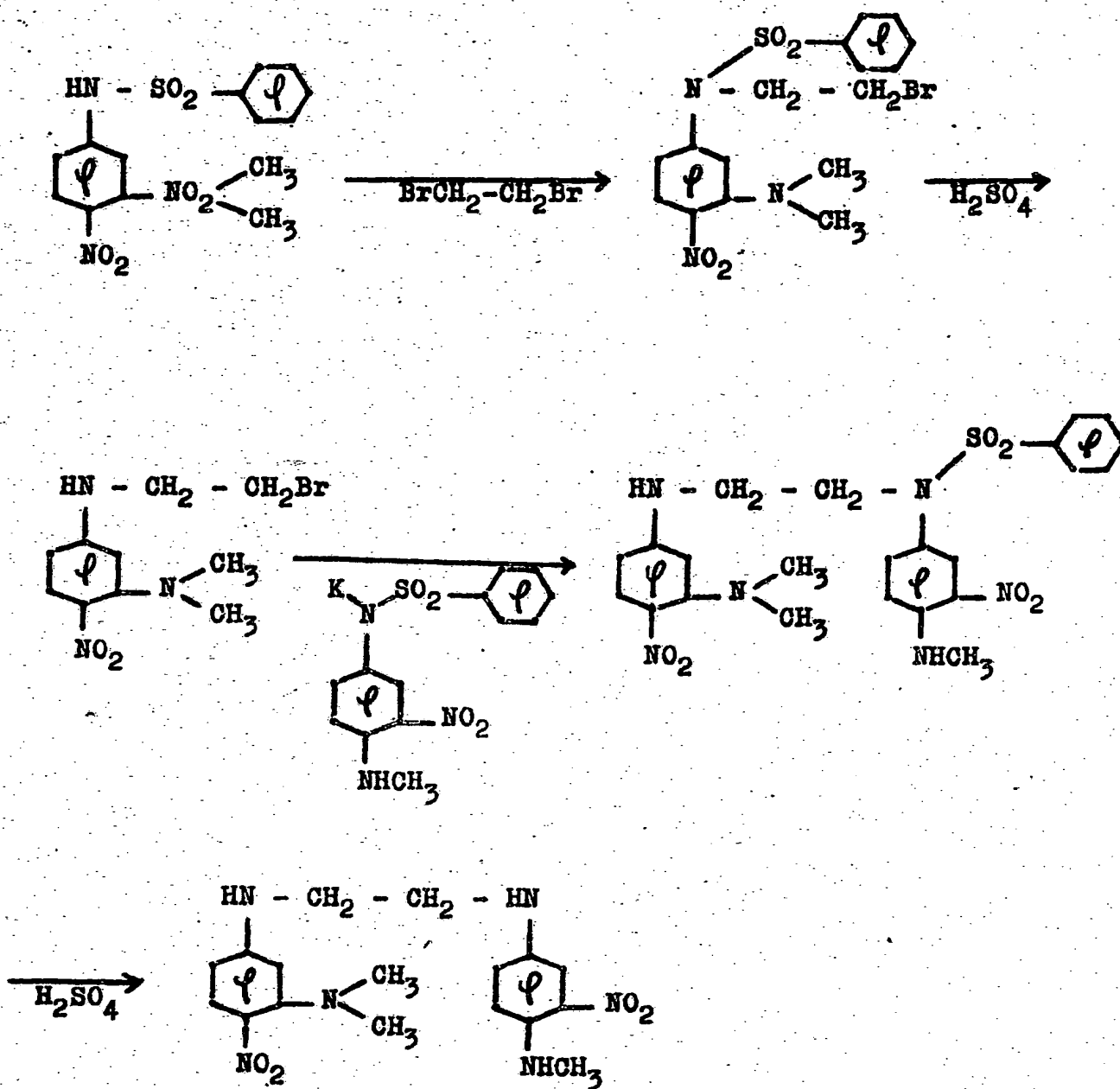
Analyse	berechnet für $C_{18}H_{22}N_6O_5$	gefunden
C %	53,73	53,71 - 53,91
H %	5,47	5,63 - 5,44
N %	20,89	20,68 - 20,65

5. Stufe: Zur Herstellung des Dichlorhydrates der Base werden 45 cm³ konz. Salzsäure 8,04 g (0,02 Mol) N -[3-Nitro-4-(β -acetaminoäthylamino)-phenyl]- N -[4'-nitro-phenyl]-äthylendiamin hinzugefügt und 3 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt; nach dem Abkühlen werden 45 cm³ absol. Alkohol zugesetzt und das gewünschte Produkt abgesaugt.

B e i s p i e l 18: Herstellung des N -[4-Nitro-3-dimethylamino-phenyl]- N -[3'-nitro-4'-methylamino-phenyl]-äthylendiamin

EAD ORIGINAL

009840/1644



1. Stufe: Herstellung von 1-(N-Benzolsulfonylamino)-3-dimethylamino-4-nitrobenzylamine

Man löst 18,1 g (0,1 Mol) 1-Amino-3-dimethylamino-4-nitrobenzylamine

BAD ORIGINAL

009840/1644

in 90 cm³ Pyridin von 45°C. Anschliessend werden nach und nach 14 cm³ (0,11 Mol) Benzolsulfochlorid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei 45°C belassen, nachher in 450 cm³ Eiswasser gegossen und mit Salzsäure ein pH-Wert von 6 eingestellt. Durch Absaugen werden 30,7 g des gewünschten Produktes erhalten, welches bei 153°C schmilzt.

2. Stufe: Herstellung von 1-[(N-Benzolsulfonyl)-N-(β-bromäthyl)-amino]-3-dimethylamino-4-nitrobenzol

Man löst 16,05 g (0,05 Mol) 1-(N-Benzolsulfonylamino)-3-dimethylamino-4-nitrobenzol in 80 cm³ Dimethylformamid, welches vorher auf 95°C erhitzt wurde. Dann werden 14 g (0,25 Mol) gebrannter Kalk und sehr rasch 13 cm³ (0,15 Mol) 1,2-Dibromäthan zugesetzt. Nach einstündigem Erhitzen der Reaktionsmischung auf dem kochenden Wasserbad wird die heisse Reaktionsmischung filtriert, das Filtrat abgekühlt und 400 cm³ Eiswasser hinzugefügt. Das in einer Menge von 18,3 g auskristallisierte praktisch reine 1-[(N-Benzolsulfonyl)-N-(β-bromäthyl)-amino]-3-dimethylamino-4-nitrobenzol wird abgesaugt; nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt es bei 121°C.

Analyse	berechnet für C ₁₈ H ₁₈ N ₃ Br S O ₄	gefunden
N %	9,81	10,01 - 9,95
S %	7,47	7,41 - 7,66

009840/1644

BAD ORIGINAL

3. Stufe: Herstellung von 1- \overline{N} -(β -Bromäthylamino)-3-dimethylamino-4-nitrobenzol

Man löst 68,48 g (0,16 Mol) 1- \overline{N} -(Benzolsulfonyl)-N-(β -bromäthyl)-amino-3-dimethylamino-4-nitrobenzol in 205 cm³ konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur von 30°C. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, belässt man die Reaktionsmischung 3 Stunden bei Raumtemperatur, giesst nachher in 1500 cm³ Eiswasser und macht mit 5n-Natriumcarbonatlösung alkalisch. Das erhaltene Produkt wird mit Äthylacetat extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 43,7 g 1- \overline{N} -(β -Bromäthylamino)-3-dimethylamino-4-nitrobenzol in Form eines roten dickflüssigen Öles.

4. Stufe: Herstellung von N- $\overline{4}$ -Nitro-3-dimethylamino-phenyl- $\overline{7}$ - \overline{N} '-(benzolsulfonyl)-N'-(3'-nitro-4'-methylanilino-phenyl)- $\overline{7}$ -äthylendiamin

Man löst 52,5 g (0,152 Mol) der Kaliumverbindung ^{von} 4-Methylamino-3-nitro-(N-benzolsulfonyl)-anilin in 90 cm³ Dimethylformamid. Zu dieser Lösung werden 43,63 g (0,152 Mol) 1- \overline{N} -(β -Bromäthylamino)-3-dimethylamino-4-nitrobenzol in 90 cm³ Dimethylformamid gelöst hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde lang auf 80°C erhitzt, dann abgekühlt und in 2 l Eiswasser gegossen. 65 g des gewünschten Produktes werden abgesaugt, welches nach Waschen mit Wasser, 0,5 n-Natriumcarbonat und nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen, bei 138°C schmilzt.

5. Stufe: Herstellung von N- $\overline{4}$ -Nitro-3-dimethylamino-phenyl- $\overline{7}$ -

009840/1644

BAD ORIGINAL

N'-[3'-nitro-4'-methylamino-phenyl]-äthylendiamin

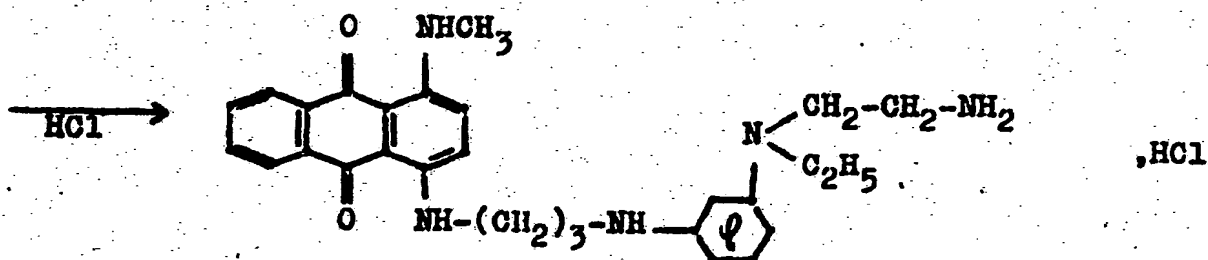
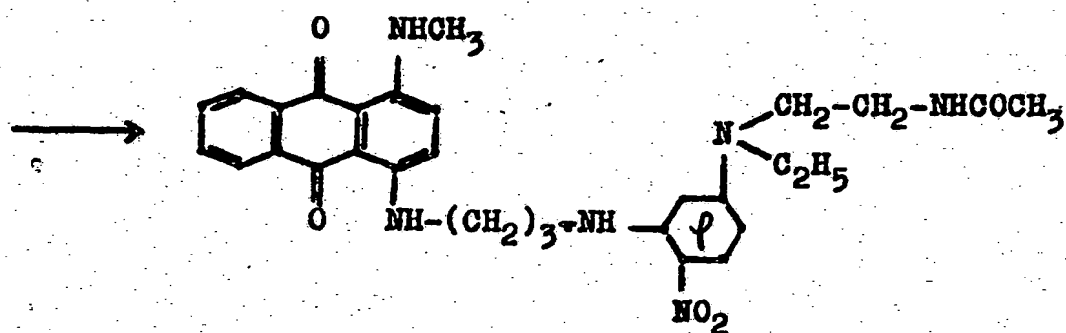
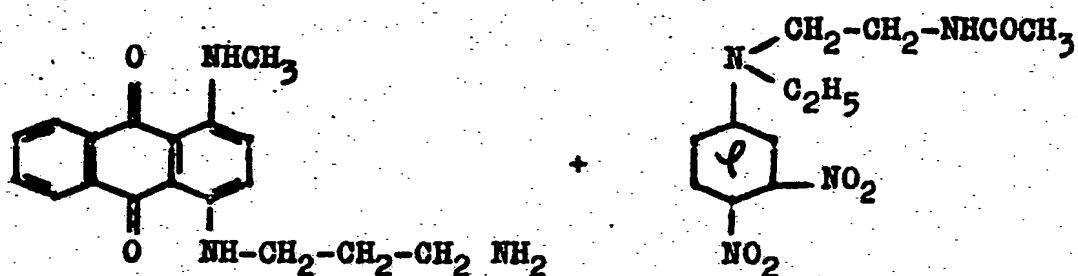
Man löst 34,5 g (0,067 Mol) N-[4-Nitro-3-dimethylamino-phenyl]-[N'-(benzolsulfonyl)-N'-(3'-nitro-4'-methylamino-phenyl)]-äthylendiamin in 85 cm³ konz. Schwefelsäure bei 35 - 40°C. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden lang bei dieser Temperatur und nachher noch 24 Stunden lang bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird auf 600 g Eis gegossen, mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und das gewünschte Rohprodukt abgesaugt. Nach dem Waschen mit siedendem Alkohol ergibt dieses Rohprodukt 18 g praktisch reines N-[4-Nitro-3-dimethylamino-phenyl]-N'-[3'-nitro-4'-methylamino-phenyl]-äthylendiamin, das nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol bei 172°C schmilzt.

Analyse	berechnet für C ₁₇ H ₂₂ N ₆ O ₄	gefunden
C %	54,54	54,63 - 54,52
H %	5,88	5,84 - 5,91
N %	22,46	22,60 - 22,41

B e i s p i e l 19: Herstellung des Monochlorhydrates von 1-Methylamino-4-[γ-{2'-nitro-5'-[N-äthyl-N-(β-aminoäthyl)-amino]-phenylamino}-propylamino]-anthrachinon

009840/1644

BAD ORIGINAL



BAD ORIGINAL

009840/1644

1. Stufe: Herstellung von 1-Methylamino-4- γ -{2'-nitro-5'-
 Δ N-äthyl-N-(β -acetaminoäthyl)-amino γ -phenylamino γ -
 propylamino γ -anthrachinon

3,1 g (0,01 Mol) 1-Methylamino-4-(γ -aminopropylamino)-anthra-
 chinon, 20 cm³ Pyridin und 1,48 g (0,005 Mol) 3.4-Dinitro-(N-
 äthyl)-(N- β -acetaminoäthyl)-anilin (F = 129°C), das durch
 Nitrieren von N-Äthyl-N-(β -acetaminoäthyl)-anilin mit einem
 Gemisch von Schwefel-/Salpetersäure erhalten wurde, werden
 1 Stunde lang unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abküh-
 len wird das abgesaugte Rohprodukt zur Entfernung der Ausgangs-
 Anthrachinonverbindung mit n-Salzsäure gewaschen. Es werden
 1,7 g des gewünschten Produktes in praktisch reiner Form er-
 halten.

2. Stufe: Herstellung des Monochlorhydrates von 1-Methylamino-
 4- γ -{2'-nitro-5'- Δ N-äthyl-N-(β -aminoäthyl)-amino γ -
 phenylamino γ -propylamino γ -anthrachinon

1,67 g (0,003 Mol) der in der 1. Stufe erhaltenen Acetamino-
 verbindung werden mit 20 cm³ konz. Salzsäure 3 Stunden lang
 unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktions-
 gemisches werden 100 cm³ Aceton zugefügt. Durch Absaugen werden
 0,8 g des gewünschten Monochlorhydrates erhalten.

BAD ORIGINAL

009840/1644

ANWENDUNGSBEISPIELE

B e i s p i e l I: Man bereitet eine Färbemischung folgender Zusammensetzung:

N - [2-Nitro-4-N.N-bis-(2-hydroxyäthyl)-amino-phenyl] - N - [4'-nitro-phenyl] - äthylen-diamin	0,2 g
2-Butoxyäthanol	15 g
Natriumcarbonat bis zur Erreichung eines pH-Wertes von 9	
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Diese Mischung wird auf entfärbte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten wird gespült und gewaschen. Man erhält ein mattes Aschblond.

B e i s p i e l II: Man bereitet eine Färbemischung folgendes Zusammensetzung:

5-[4'-[1'-Methylamino-anthrachinonyl-(4')-amino]-propylamino]-4-nitro-phenyl-N.N.N-trimethyl-ammonium-methosulfat	3 g
Ammoniak 20%ig bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	8
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Diese Mischung ergibt, auf zu 90% weisse Haare aufgetragen, nach einer Einwirkungsdauer von 30 Minuten, Spülen und Waschen eine grüne Färbung.

B e i s p i e l III: Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

[B-[4-[B'-(4'-Nitrophenylamino)-äthylamino]-5-nitrophenylamino]-äthyl]-N-methyl-N.N-di-äthylammonium-jodid	0,56g
Mit 10,5 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Laurylalkohol	1 g
2n-Natriumcarbonatlösung, bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	9
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

BAD ORIGINAL

009840/1644

Diese Mischung wird auf 90% weisse Haare aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen. Nach Spülen und Waschen wird ein Rotblond erhalten.

B e i s p i e l IV: Man bereitet eine Färbemischung folgender Zusammensetzung:

N - $\frac{2}{4}$ -Nitro-4'-($\frac{6}{4}$ -aminoäthylamino)-phenyl- $\frac{7}{4}$ - N- $\frac{4}{4}$ -nitro-phenyl- $\frac{7}{4}$ -äthyldiamin-Chlorhydrat	0,4 g
Mit 10,5 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Laurylalkohol	1 g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	9
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Man trägt diese Mischung auf zu 90% weisse Haare auf, lässt 15 Minuten einwirken, spült, wäscht und erhält so eine kräftige Mahagoni-Färbung.

B e i s p i e l V: Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

N- $\frac{3}{3}$ -Nitro-4-methylamino-phenyl- $\frac{7}{3}$ -N- $\frac{3}{3}$ -(3'- nitro-4'-methylamino-phenyl-amino)-äthyl- $\frac{7}{3}$ - N.N-dimethyl-ammonium-jodid	0,5 g
n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	8
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Man trägt diese Mischung auf zu 100% weisse Haare auf. Nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten werden die Haare gespült und gewaschen. Man erhält ein leicht aschfarbenes Kastanienbraun.

B e i s p i e l VI: Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

BAD ORIGINAL

009840/1644

N-(β -{N'-(β -(4-Nitrophenylamino)-äthyl)- N'-(4'-methylamino-3'-nitrophenyl)-amino- äthyl)-N-methyl-N,N-diäthyl-ammonium- methosulfat	0,56 g
Isooctylphenyl-polyäthoxyäthanol	5 g
Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	7,5
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Man trägt diese Mischung auf zu 90% weisse Haare auf,
lässt 15 Minuten einwirken, spült, wäscht und erhält ein
leicht rötliches Blond.

B e i s p i e l VII: Man bereitet eine Färbelösung
folgender Zusammensetzung:

N-(β -{N'-(β -(4-Nitrophenylamino)-äthyl)- N'-(4'-methylamino-3'-nitrophenyl)-amino- äthyl)-N-methyl-N,N-diäthyl-ammonium- methosulfat	0,45g
4-(γ -Aminopropylamino)-1-methylamino-anthrachinon .	0,05g
Isooctylphenyl-polyäthoxyäthanol	4 g
Mit 10,5 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Laurylalkohol	1 g
Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	9
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Man trägt diese Mischung auf zu 90% weisse Haare auf und
erhält nach 15 Minuten Einwirken, Spülen und Waschen ein
neutrales Grau.

B e i s p i e l VIII: Man bereitet eine Färbelösung
folgender Zusammensetzung:

N-(β -Diäthylaminoäthyl)-N-(3-nitro-4-methyl- aminophenyl) - N'-(4'-nitrophenyl) -äthylendi- amin-Monochlorhydrat	0,5 g
--	-------

BAD ORIGINAL

009840/1644

Isocetylphenyl-polyäthoxyäthanol	5	g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	7,5	g
Mit Wasser auffüllen auf	100	g

Diese Lösung wird filtriert und das Filtrat auf Platinblond entfärbte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungs-
dauer von 20 Minuten, Waschen und Spülen erhält man ein röt-
liches Blond.

B e i s p i e l IX: Man bereitet eine Färbelösung
folgender Zusammensetzung:

N-(β -Diäthylaminoäthyl)-N-(3-nitro-4- methylaminophenyl) - N'-(4'-nitrophenyl) - äthylendiamin-Monochlorhydrat	0,5	g
1-(β -Diäthylamino-äthylamino)-2-nitro-4- bis(β -hydroxyäthyl)-amino/-benzol-Dichlorhydrat ..	0,04	g
Isocetylphenyl-polyäthoxyäthanol	4,5	g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	7,5	
Mit Wasser auffüllen auf	100	g

Man filtriert diese Mischung und trägt das Filtrat auf
Platinblond entfärbte Haare auf. Nach 15 Minuten Einwirkungs-
zeit wird gespült und gewaschen; man erhält ein ziemlich kräf-
tiges perlmutterglänzendes Beige.

B e i s p i e l X: Man bereitet eine Färbelösung fol-
gender Zusammensetzung:

β -{N'-(4-Methylamino-3-nitrophenyl)-N'-(β - (2'-nitro-4'-methoxyphenyl)-aminoäthyl)-amino- äthyl}-N-methyl-N,N-diäthyl-ammonium-methosulfat ..	0,58	g
Isocetylphenyl-Polyäthoxyäthanol	5	g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	9	
Mit Wasser auffüllen auf	100	g

009840/1644

BAD ORIGINAL

Man trägt diese Mischung auf hell kastanienbraune Haare auf, lässt 10 Minuten einwirken, spült und wäscht und erhält ein helles Kastanienbraun mit einer mahagonifarbenen Tönung.

B e i s p i e l XI: Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

$\text{N}^+ - \{ \text{N}^+ - \sqrt[4]{4\text{-Methylamino-3-nitrophenyl}} - \text{N}^+ - \sqrt[3]{\text{N}^+ - (4\text{-nitrophenyl}) - \text{aminoethyl}} - \text{aminoethyl} \} - \text{N-methyl-N,N-diethyl-ammonium-methosulfat}$	0,56g
Isocetylphenyl-polyäthoxyäthanol	5 g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	7,5
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

Man trägt diese Mischung auf zu 90% weisse Haare auf, lässt 15 Minuten einwirken, spült, wäscht und erhält ein Rotblond.

B e i s p i e l XII: Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

$1\text{-Methylamino-4-}\sqrt[3]{\text{N}^+ - \{ 2\text{'-nitro-5'-}\sqrt[4]{\text{N-äthyl-N-(8-aminoäthyl)-amino-phenylamino}} - \text{propyl-amino} \} - \text{anthrachinon}}$	3 g
Ammoniak 20%ig bis zur Erreichung eines pH-Wertes von	7,5
Mit Wasser auffüllen auf	100 g

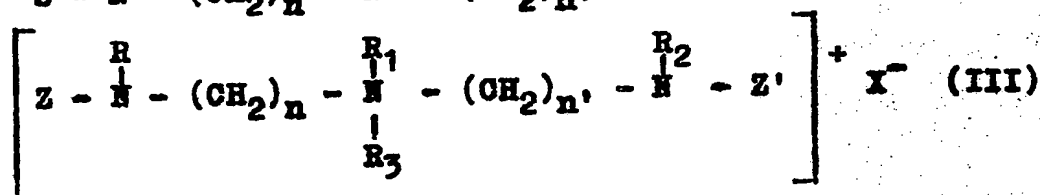
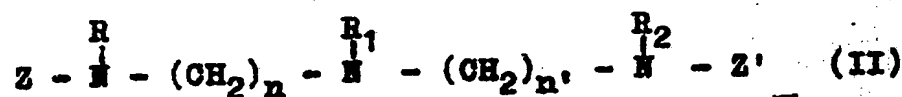
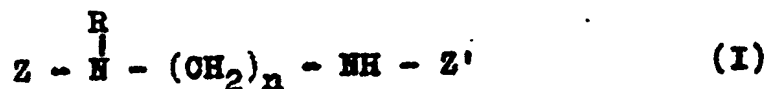
Diese Lösung wird auf zu 90% weisse Haare aufgetragen und 30 Minuten lang bei 35°C einwirken gelassen. Nach dem Spülen und Waschen wird eine grüne Tönung erhalten.

BAD ORIGINAL

009840/1644

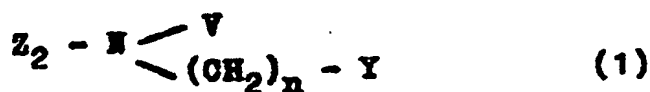
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe der allgemeinen Formeln



in welchen Z und Z' Reste der beiden Verbindungen (A) und (B) darstellen, und zwar Reste von Nitrofarbstoffen der Benzolreihe, Farbstoffen der Anthrachinonreihe oder Azofarbstoffen sein können, R, R₁, R₂, R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, ein niedriges Alkylradikal oder ein Hydroxyalkylradikal mit bis zu 4 C-Atomen, n, n' gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 2 bis einschließlich 6 und X Halogen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine chemische Verbindung, die ein Farbstoff oder Ausgangsprodukt für einen Farbstoff ist entsprechend der Formel



BAD ORIGINAL

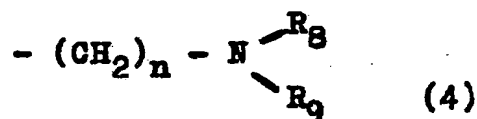
009840/1644

- 61 -

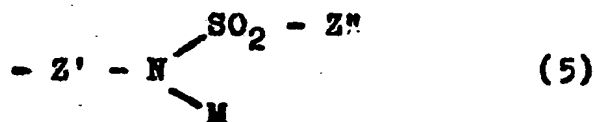
in der Y Halogen, ein Alkali- oder Erdalkalimetall, eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, Z_2 den Rest Z oder den Rest $Z_1 - Q$ (2) in welchem Q Halogen, wie Chlor oder Brom, das durch ein Radikal $-NHR_1$ leicht ersetzbar ist, Z_1 einen Rest wie



worin R_5 eine niedrige Alkyl- bzw. Hydroxyalkylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Kette



in welcher R_8 und R_9 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff eine niedrige Alkyl- bzw. Hydroxyalkylgruppe, ein Acetylrest oder auch Teile eines Heterocyclus sein können, V die Bedeutung von R oder das Radikal SO_2-Z'' darstellt, wobei Z'' das Phenyl- oder Tolyradikal bedeutet und Z, n, R die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer zweiten chemischen Verbindung, die entweder selbst ein Farbstoff oder eine Ausgangsverbindung für einen Farbstoff ist und die der Formel



wenn Y ein Halogenatom ist;
oder der Formel

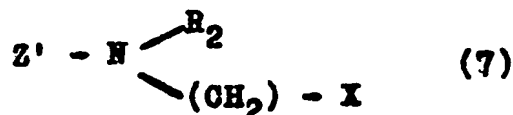


BAD ORIGINAL

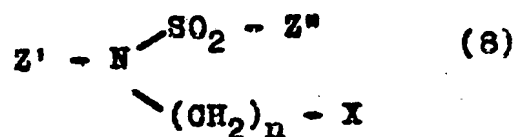
009840/1644

- 62 -

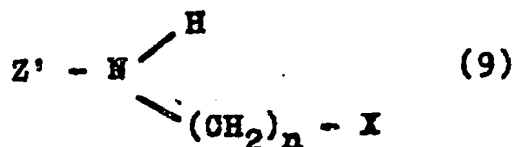
wenn Y eine primäre Aminogruppe ist, oder der Formel



wenn Y eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bedeutet, wobei im letzteren Fall die Kondensation mit einer gleichseitigen Quarternisierung verbunden ist, oder der Formel



oder der Formel



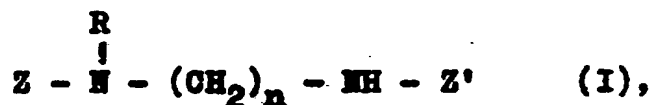
wenn Y ein Alkali- oder Erdalkalimetall und $n = 0$ ist, wobei in den Formeln M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet und die übrigen Symbole die vorher angegebene Bedeutung haben, kondensiert, anschließend die Gruppe $\text{SO}_2 - \text{Z}''$ hydrolysiert und die erhaltenen Produkte gegebenenfalls in Additionssalze mit Säuren überführt, worauf gewünschtenfalls die vorhandenen tertiären Aminfunktionen der Produkte der allgemeinen Formeln (I, II) durch Umsetzung mit einem niederen Alkylhalogenid, einem Arylhalogenid oder einem Dialkylsulfat quarternisiert werden.

BAD ORIGINAL

009840/1644

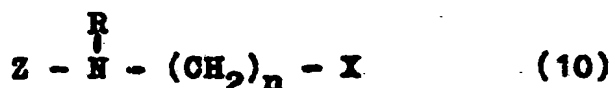
- 63 -

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel I

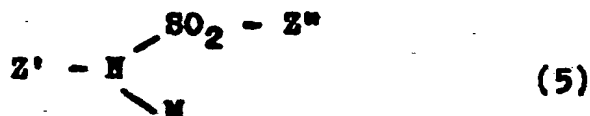


dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung (A) der Formel

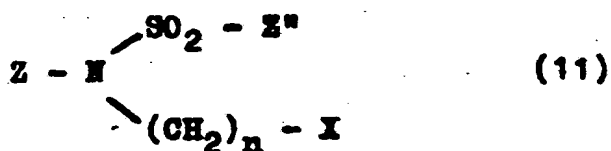


in der Z, R, X und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung (B) der Formel

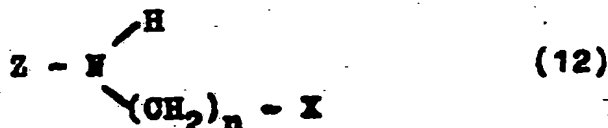


in der Z', Z'' und M ebenfalls die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert und anschließend die Sulfonamidfunktion des erhaltenen Produktes hydrolysiert,

b) eine Verbindung (A) der Formel



oder der Formel

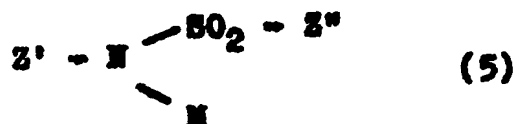


mit einer Verbindung (B) der Formel

009840/1644

BAD ORIGINAL

- 64 -



wobei in diesen Formeln Z, Z', Z'', M, X und n die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert und anschließend die Sulfonamidfunktionen der erhaltenen Produkte hydrolysiert,

c) eine Verbindung (A) der Formel

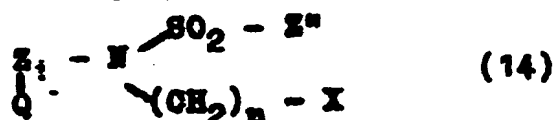


in der n, Z und R die bereits erwähnte Bedeutung haben, mit einer Verbindung (B) der Formel

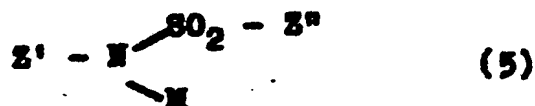


in der Q₁ eine leicht bewegliche Gruppe, wie z.B. die NO₂-Gruppe oder ein Halogenatom, die leicht durch eine Aminofunktion ersetzt werden kann, und Z' die oben angegebene Bedeutung hat, kondensiert,

d) eine Verbindung (A) der Formel



mit einer Verbindung (B) der Formel



wobei Z₁, Z', Z'', X, M, Q und n die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert, in den erhaltenen Kondensationsprodukten die Halogenatome Q durch Reaktion mit einem Amin der

009840/1644

BAD ORIGINAL

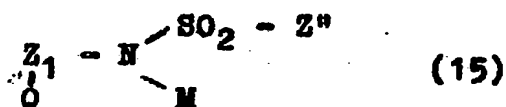
- 65 -

allgemeinen Formel

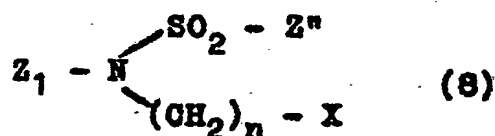


(worin R_1 die obige Bedeutung hat) ersetzt und schließlich die Sulfonamidfunktionen der erhaltenen Produkte hydrolysiert,

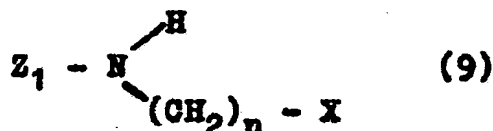
e) eine Verbindung (A) der Formel



mit einer Verbindung (B) der Formel



oder der Formel



wobei in diesen Formeln Z_1 , Z' , Z'' , X , M , Q und n die oben angegebene Bedeutung haben, kondensiert, in den erhaltenen Kondensationsprodukten das Halogenatom Q durch Reaktion mit einem Amin der allgemeinen Formel



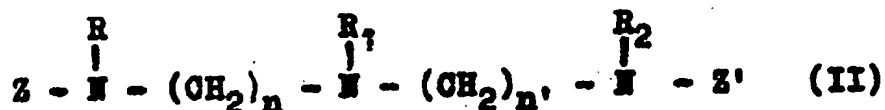
(worin R_1 die obige Bedeutung hat) ersetzt und schließlich die Sulfonamidfunktionen der gewonnenen Produkte hydrolysiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel II

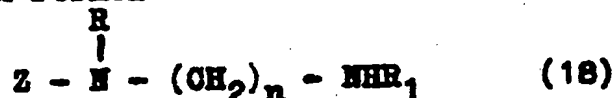
BAD ORIGINAL

009840/1644

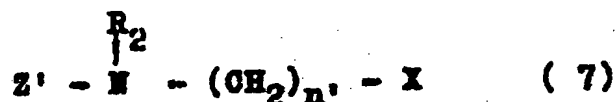
- 66 -



dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung (A) der allgemeinen Formel

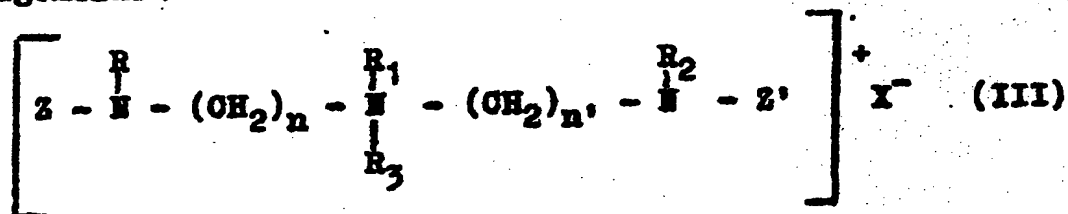


mit einer Verbindung (B) der allgemeinen Formel

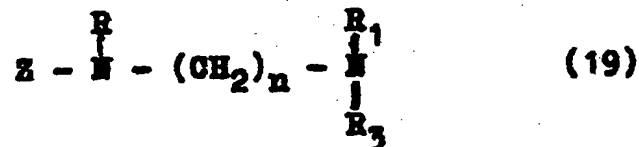


wobei in den obigen Formeln Z, Z', n, n', R, R₁, R₂ und X die vorher angegebene Bedeutung haben, kondensiert.

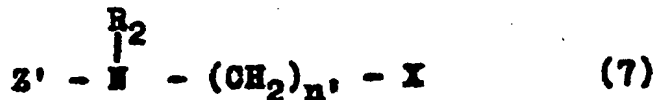
4. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel III



dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung (A) der Formel



unter gleichzeitiger Quarternisierung mit einer Verbindung (B) der Formel



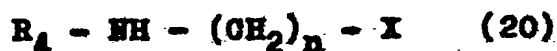
BAD ORIGINAL

009840/1644

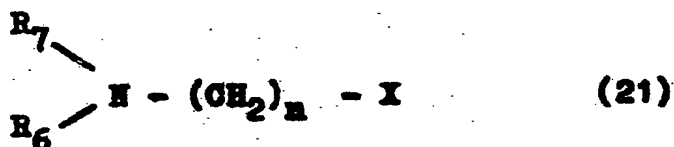
wobei in den obigen Formeln Z , Z' , R , R_1 , R_2 , n , n' und X die vorher angegebene Bedeutung haben und R_3 ein Wasserstoffatom, ein niedriges Alkylradikal oder ein Hydroxyalkylradikal mit höchstens 4 C-Atomen bedeutet, kondensiert.

5. Weitere Ausgestaltung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere primäre bzw. sekundäre Aminogruppen enthaltende Farbstoffe der Formeln (I) oder (II) durch Kondensation mit einem Halogensubstitutionsprodukt eines aliphatischen Mono- oder Polyalkohols in Mono- oder Polyhydroxyalkylderivate überführt.

6. Weitere Ausgestaltung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere sekundäre Aminogruppen enthaltende Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) oder (II) durch Kondensation mit einem primären oder sekundären Monohalogenalkylamin der Formel



worin X ein Halogenatom, n eine Zahl von 2 bis einschließlich 6 und R_4 ein niedriges Alkylradikal oder ein tertiäres Amin der Formel



in welcher X und n die oben erwähnte Bedeutung haben, R_7 und R_6

009840/1644

BAD ORIGINAL

- 68 -

gleich oder verschieden sein können und niedrige Alkylradikale, die auch Teile eines Heterocyclus sein können, bedeuten, in Mono- oder Polyaminoalkylderivate überführt und diese gegebenenfalls in üblicher Weise quarternisiert.

7. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare mit einer vorzugsweise 0,1 bis 3 % wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der Formeln (I, II, III), eines Additionsalzes mit Säuren, eines quarternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes mit einem pH-Wert von 4 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9 imprägniert, 5 bis 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 15 bis 35°C einwirken läßt, spült, wäscht und trocknet.

8. Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wässrigen Lösung ^{wenigstens} eines Farbstoffes der allgemeinen Formeln (I, II, III), eines Additionsalzes mit Säuren, eines quarternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes besteht.

9. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffkonzentration 0,1 % bis 3 % beträgt.

10. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es noch andere wasserlösliche Farbstoffe, insbesondere

009840/1644

BAD ORIGINAL

- 69 -

Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe enthält.

11. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sein pH-Wert 4 - 10, vorzugsweise 6 bis 9 beträgt.

12. Mittel gemäß den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es noch weitere in der Kosmetik übliche Zusätze, wie z.B. Riechstoffe, organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Stoffe, Festiger od. dgl. enthält.

Wien, am

**L'ORÉAL in Paris
vertreten durch:**

009840/1644

BAD ORIGINAL